Michael Späth

PHASENFELDMODELLIERUNG VON BRUCHBILDUNGS-, KRISTALLISATIONS- UND AUFLÖSUNGSVORGÄNGEN IN HYDROTHERMALEN UMGEBUNGEN

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN BAND 111



Michael Späth

Phasenfeldmodellierung von Bruchbildungs-, Kristallisations- und Auflösungsvorgängen in hydrothermalen Umgebungen

Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien
Band 111

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände finden Sie am Ende des Buches.

Phasenfeldmodellierung von Bruchbildungs-, Kristallisations- und Auflösungsvorgängen in hydrothermalen Umgebungen

von
Michael Späth



Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien

Phasenfeldmodellierung von Bruchbildungs-, Kristallisations- und Auflösungsvorgängen in hydrothermalen Umgebungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Michael Späth, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juli 2022
Hauptreferentin: Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler
Korreferent: Prof. Dr. Janos L. Urai

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

www.ksp.kit.edu





Print on Demand 2022 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-1242-4
DOI 10.5445/KSP/1000151417

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der numerischen Untersuchung von Bruchbildungs-, Kristallisations- und Kristallauflösungsprozessen in unterirdischen hydrothermalen Umgebungen auf Mikroebene. Die Phasenfeldmethode wird in dieser Arbeit verwendet, da sie sich als vielseitiges und leistungsfähiges Werkzeug für die Beschreibung von Mikrostrukturentwicklungen auf meso- und mikroskopischer Längenskala etabliert hat. Für die Abbildung der Rissbildungsprozesse auf Kornskala, der Kornwachstumsprozesse in offenen Rissen und der Auflösungsprozesse werden Multiphasenfeld-Modelle vorgestellt und verwendet, deren Anwendung ein tieferes und besseres Verständnis von der Entwicklung komplexer Mikrostrukturen in hydrothermalen Umgebungen ermöglicht. Es wird die Bildung von Mineraladern in Kalksteinen untersucht, bei denen sich nach vollständigem Zusammenwachsen ein neuer Riss außerhalb der Mineralader im Nebengestein bildet. In den betrachteten Kalksteinen sind die Bruchflächen sowohl homogen als auch heterogen verteilt. Diese verschiedenen Bruchflächen können unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten aufweisen, je nachdem ob und wie viele Fremdminerale vorliegen. Zudem wird die Permeabilitätsentwicklung in Zwischenstadien des Kristallwachstums gezeigt, was Rückschlüsse auf die Stabilität und Fluidkonnektivität der offenen Risse während des Zusammenwachsens zulässt. Des Weiteren werden in quarzreichen Mikrostrukturen charakteristische Kristallstrukturen beobachtet, bei denen ein Mineralgang mehrfach reaktiviert wird und sich gestreckte Kristalle bilden. Es wird gezeigt, unter welchen Umständen sich in den gestreckten Kristallen gezackte Radiatoren oder gerade Korngrenzen bilden, wobei der Einfluss von heterogenen Mineralkompositionen und verschiedenen Öffnungstrajektorien gezeigt wird. Neben dicken mehrfach aktivierten Mineraladern

liegen in diesen Mikrostrukturen oft auch dünne Aderbündel vor, die nicht erneut aktiviert werden. Es wird gezeigt, dass sich, wenn eine Mineralader nicht vollständig verheilt ist (Porosität vorhanden) ein Riss erneut innerhalb der Struktur bildet, ansonsten (vollständig verheilt) bildet sich ein neuer Riss im Nebengestein. Zudem werden probabilistischen Simulationen von Quarzadern durchgeführt, welche die Modellierung von vielen hintereinander ablaufenden Bruchbildungs- und Kristallisationsvorgängen ermöglichen. Diese Simulationen zeigen, dass dicke und dünne Mineraladern nebeneinander auftreten können, wenn die verwendeten Apertur- und Kristallisationszeitinkremente normal verteilt sind. Des Weiteren werden Auflösungsprozesse von Kristallen mit einer neuartigen Anwendung der Phasenfeldmethode abgebildet, bei denen sich während der Auflösung verschiedene Facetten bilden. Die Modellierung wird auf verschiedene charakteristische Kristallsysteme angewendet, wobei facettenspezifische Auflösungsgeschwindigkeiten mit dem vorgestellten Phasenfeldmodell wiedergegeben werden können. Zudem werden physikalische Parameter aus Laborexperimenten verwendet und mit dem Phasenfeldmodell verknüpft, um die Auflösung von Quarz quantitativ abzubilden.

Abstract

The present work focuses on the numerical investigation of fracturing, crystallisation and crystal dissolution processes in hydrothermal environments on grain scale. The phase-field method has emerged as a versatile and powerful tool for the description of microstructure evolution processes on meso- and microscopic length scales and is used for the numerical modelling of these processes to provide a deeper understanding of the evolution of complex microstructures in geothermal environments. In the first part the formation of single-seal syntaxial calcite veins in different types of limestone is explored under a broad range of boundary conditions such as fracture aperture, crystal habit, accessory minerals and inter- vs. transgranular fracturing. The numerical modelling includes the kinematic processes of different growth velocities of euhedral and anhedral surfaces, growth competition of different oriented crystals and different growth rates between trans- and intergranular fractured surfaces. The studies reproduce a wide range of crystal structures which occur in nature, such as blocky, strechted or wide-blocky crystals. In addition, the permeability evolution in intermediate crystal growth stages is investigated, which allows conclusions on the fluid connectivity and stability of the open fractures during the sealing. In the next part, the thesis addresses the formation of vein crystal morphologies in quartz-rich microstructures, where microfracturing and epitaxial crystal growth cycle. This results in either a repeated reactivation of a vein and the formation of stretched crystals or thin single-seal vein bundles. In the studies both the modelling of fracture formation and crystal growth on grain scale are incorporated. The conditions are explored which affect the shape of the grain boundary in the stretched crystals. The results indicate that the evolving grain boundary shape depends on the orientation of a crystal and its neighbors in combination

with the fracture aperture, mineral compositions and opening trajectory. Furthermore, the transition between the formation of thick multi-crack-seal veins and thin vein bundles is investigated. The phase-field simulations show, that if a vein is not completely sealed a crack will form localized and the vein thickness increases, otherwise when the sealing time is long and the sealing is complete a new crack will form in the host rock leading to thin veins. Additionally, the phase-field results are generalized to carry out probabilistic simulations, which allow the modelling of many subsequent crack-seal events. These simulations show the occurrence of thick and thin veins side by side, whereas this pattern is determined by normally distributed aperture and sealing time increments. Subsequently, a generalized phase-field approach is presented to model faceted crystal dissolution processes. Within this approach both the surface energy and kinetic coefficient are modelled anisotropically, which allows the prescription of facet specific shift velocities during the dissolution process. This novel application of the phase-field method captures the dissolution process in various crystal systems precisely. The model is employed in different characteristic crystal systems such as succinic acid or β-quartz and shows a sound agreement with experimental observations. Additionally, the phase-field model is linked to physical parameters from laboratory experiments which enables a quantitatively reproduction of the dissolution of α-quartz.

Vorwort und Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien - Computational Material Science (IAM-CMS) bzw. Mikrostruktur-Modellierung und Simulation (IAM-MMS) des Karlsruher Instituts für Technologie. Für die finanzielle Förderung der Projekte, die während dieser Zeit durchgeführt wurden, danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (NE 822/34-1) und der Helmholtz Gemeinschaft (Renewable Energies - Efficient use of Geothermal Energy 35.14.01 und Materials and Technlogies for the Energy Transition 38.04.04).

Zuerst möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler bedanken, die mich während meiner Zeit als Doktorand betreut hat und mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit an ihrem Institut anzufertigen. Insbesondere danke ich Ihr für die kontinuierliche Motivation und Unterstützung während meiner Zeit am Institut und für die Freiheiten bei der Durchführung der einzelnen Projekte. Zudem gilt mein Dank Prof. Dr. Janos Urai für die intensive Zusammenarbeit in den letzten Jahren und für die Übernahme des Korreferats. Durch die zahlreichen Diskussionen und Anregungen, von denen ich einige aufgreifen konnte, hat auch er einen maßgeblichen Anteil an dieser Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinem ehemaligen und aktuellen Gruppenleiter Dr.-Ing. Michael Selzer und Dr.-Ing. Daniel Schneider für die Betreuung und Unterstützung bei den Projekten und den fachlichen Diskussionen bedanken. Dr. Liene Spruženiece danke ich für die Einführung und Erläuterungen der geologischen Zusammenhänge und für die intensive Zusammenarbeit zu

Beginn meiner Doktorandenzeit. Ein weiterer Dank gilt Dr.-Ing. Nishant Prajapati für die produktive Zusammenarbeit, für die Erläuterungen zu Grundlagen der Phasenfeldmethode und zum wissenschaftlichen Arbeiten und für ein stets offenes Ohr und Zeit für Diskussionen. Den Kollegen am MZE und Steinbeishaus danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, das gute kollegiale Umfeld und die Unterstützung und Diskussion bei verschiedenen Modellierungsfragen.
Zudem möchte ich mich bei unseren administrativen Mitarbeiten und dem Sekretariat für die technische und organisatorische Unterstützung bedanken.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Familie und meinen Freunden, die mich stetig in allen Lebenslagen und während der letzten Jahre unterstützt haben. Für das Korrektur lesen der Arbeit danke ich Nicola Magino.

Karlsruhe, im April 2022 *Michael Späth*

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung . . . . **i**

Abstract . . . . **iii**

Vorwort und Danksagung . . . . **v**

1 Einleitung **1**

2 Betrachtete Prozesse und Literaturüberblick **7**

2.1 Überblick über ausgewählte Mechanismen in hydrothermalen Umgebungen 8

2.1.1 Mechanismen von Kristallisation und Auflösung 8

2.1.2 Rissausbreitung 10

2.1.3 Bildung von Mineraladern – Der Mechanismus der Riss-Versiegelung 14

2.1.4 Auflösungsprozesse von Kristallen 25

2.2 Numerische Modellierung der Prozesse 29

2.2.1 Modellierung von Kristallwachstumsprozessen in hydrothermalen Umgebungen 31

2.2.2 Modellierung von Auflösungsprozessen 35

2.2.3 Modellierung der Rissausbreitung 37

3 Methoden **41**

3.1 Die Phasenfeldmethode 42

3.2 Phasenfeldmodell für das Kristallwachstum in offenen Rissen . 43

3.3 Strömugssimulationen in Zwischenstadien der Kristallisation . 48

3.4 Phasenfeldmodellierung der Rissausbreitung 49
3.4.1 Phasenfeldmodell 50
3.4.2 Anisotroper Risswiderstand 53
3.4.3 Anmerkungen zur numerischen Berechnung der einzelnen Felder 56
3.5 Facettierte Auflösung von Kristallen 58
3.5.1 Phasenfeldmodellierung für den vereinfachten Fall von zwei Phasen 58
3.5.2 Modellierung der facettierten Kristallauflösung im Phasenfeldkontext 60
3.5.3 Wahl der Parameter der Anisotropiefunktionen 61
3.5.4 Bestimmung der physikalischen Eingangsgrößen für die Auflösung von Quarz 63
3.5.5 Einbeziehung der Einflüsse einer Strömung auf die Auflösungsgeschwindigkeit 70

4 Bildung von Mineraladern in Kalkstein 73
4.1 Modellierung des Kristallwachstums in offenen Rissen 74
4.2 Bildung von Mineraladern in Mikrit – Entstehung von weit-blockigen Kristallen 77
4.3 Erweiterung der Mineraladerbildung auf unterschiedliche Arten von Kalkstein 84
4.3.1 Einfluss der Bruchfläche auf die Mikrostruktur 85
4.3.2 Vergleich von rein intergranularer zu rein transgranularer Rissausbreitung 87
4.3.3 Bruchbildung mit gemischtem Risstyp 88
4.3.4 Einfluss des Wachstumsratenunterschiedes zwischen verschiedenen Bruchflächen 92
4.3.5 Einfluss der Kristallform 95
4.3.6 Einfluss von Fremdmineralen 98
4.3.7 Einfluss der Korngrößenverteilung 99
4.3.8 Bildung von kreuzförmigen Kristallen 101

4.3.9 Erweiterung des Kristallwachstums in Wackestone in 3D . . . 101
4.4 Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse . . . 104
4.5 Fazit . . . 109

5 Bruchbildungs- und Kristallwachstumsprozesse in quarzreichen Mikrostrukturen . . . 113
5.1 Entstehung von Radiator-Mikrostrukturen und Einflussfaktoren auf deren Form . . . 114
5.1.1 Annahmen und Durchführung der Studien . . . 114
5.1.2 Bildung von unterschiedlichen Korngrenzformen in einem Zweikornsystem . . . 115
5.1.3 Einfluss der Rissapertur auf die Mikrostruktur . . . 119
5.1.4 Einfluss von Fremdmineralen . . . 124
5.1.5 Quarzadern mit schräger Öffnungstrajektorie . . . 126
5.1.6 Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse . . . 130
5.2 Übergang von lokalisierter zu delokalisierter Bruchbildung . . . 134
5.2.1 Erzeugung des Simulationsgebietes . . . 135
5.2.2 Ergebnisse der Untersuchungen . . . 136
5.2.3 Einordnung der Ergebnisse und Implikationen auf natürliche Umgebungen . . . 144
5.3 Fazit . . . 148

6 Kristallauflösung von Quarz . . . 151
6.1 Anwendung des Phasenfeldmodells in verschiedenen Kristallsystemen . . . 152
6.1.1 Auflösung eines oktogonalen 2D-Kristalls . . . 152
6.1.2 Modellierung der Auflösung von β-Quarz . . . 155
6.1.3 Auflösung von β-Bernsteinsäure . . . 156
6.2 Quantitative Modellierung der Auflösung von α-Quarz . . . 160
6.3 Einbeziehung einer Fluidströmung . . . 164
6.3.1 Planare Grenzfläche . . . 166
6.3.2 Umströmter Quarzkristall . . . 167

6.4 Fazit . . . 168

7 Zusammenfassung . . . **171**
7.1 Zusammenfassung der Ergebnisse . . . 171
7.2 Ausblick . . . 176

A Anhang . . . **181**
A.1 Simulationsparameter für die Kalzitadern in Kalkstein in Kapitel 4 . . . 181
A.2 Simulationsparameter für die Bruchbildung und das Kornwachstum in quarzreichen Mikrostrukturen in Kapitel 5 . . . 182
A.3 Parameter und weitere Untersuchungen für die facettierte Kristallauflösung in Kapitel 6 . . . 184
A.3.1 Anisotropieparameter der oktogonalen (2D) Auflösungs- und Wachstumsform . . . 184
A.3.2 Anisotropieparameter für die Auflösung von β-Quarz . . . 185
A.3.3 Anisotropieparameter für die Auflösung von β-Bernsteinsäure . . . 186
A.3.4 Parameter für die Auflösung von α-Quarz . . . 187
A.3.5 Gitterauflösung im 3D Quarzkristall . . . 191
A.3.6 Kopplung mit Strömungsgeschwindigkeit . . . 191
A.4 Probabilistische Simulationen von Quarzadern . . . 193
A.5 Bilder von makroskopisch sichtbaren Quarzadern . . . 195

Abbildungsverzeichnis . . . **201**

Tabellenverzeichnis . . . **207**

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis . . . **209**

Literaturverzeichnis . . . **213**

Eigene Veröffentlichungen . . . **247**

1 Einleitung

Motivation

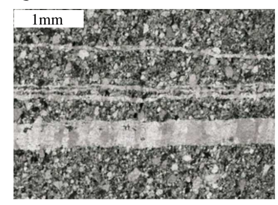
Die Bildung von Rissen und deren Verheilung ist ein fundamentaler Prozess in Sediment- und metamorphen Gesteinen in der oberen und mittleren Erdkruste. Durch mechanische oder hydraulische Beanspruchung kann es zur Rissbildung kommen, wobei geöffnete Risse mit einem Fluid gefüllt sein können. Diese offenen Risse (auch Spalten genannt) dienen als wichtiger Pfad für Flüssigkeitsbewegungen in der Erdkruste [1–3]. Je nach Umgebungsbedingungen kann es in den offenen Rissen zur Auflösung oder Ausfällung von Mineralen kommen, was über die Zeit zu einer Veränderung der gesteinsphysikalischen Eigenschaften führt (z. B. Permeabilität, Festigkeit).
Wenn es in einer übersättigten Lösung zum Kristallwachstum kommt wächst das gebrochene Gestein wieder zusammen und verheilt, was in dieser Arbeit als Versiegelung bezeichnet wird. Die sich während der Prozesse der Bruchbildung und Versiegelung bildenden Mikrostrukturen werden Mineraladern oder Mineralgänge genannt und kommen häufig in quarz- oder kalziumkarbonatreichem Gestein vor. In der weiterführenden Arbeit werden diese Strukturen der Einfachheit halber nur noch als Mineraladern (oder kurz Adern) bezeichnet. Synkinematische Mineraladern entstehen in der mittleren und oberen Erdkruste in tiefen, hydrothermalen und reaktiven Umgebungen [4–6]. Die chemischen und mechanischen Prozesse der Riss-Versiegelung (*crack-seal*) sind in der Grundlagengeologie und angewandten Geowissenschaften relevant, wie zum Beispiel bei der Bildung von Lagerstätten [2, 7], der Erklärung und Vorhersage seismischer Zyklen [8] oder der Förderung und Wiedereinspeisung von

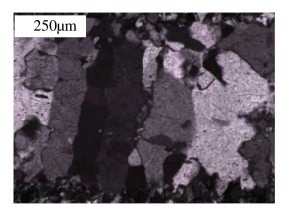
Fluiden aus und wieder in den Untergrund [9]. Zudem spielt die Ausbreitung von Mikrorissen [10] und damit die Vorhersage von Versagen (Makrorisse) zum Beispiel für die Voraussage des Verhaltens von natürlich gebrochenen geothermalen Reservoiren [11, 12] oder in der Felsbautechnik eine wichtige Rolle (Grubenbau mit Felsabtragung, hydraulische Rissbildung, Vorhersage der Gesteinsfestigkeit [13]).

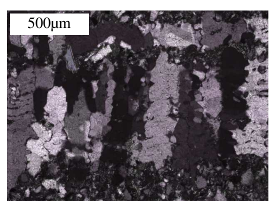
Bei der Bildung von Mineraladern spielen verschiedene gekoppelte Mechanismen, sowie mechanische, hydraulische und geochemische Parameter (z. B. Druck, Temperatur, chemische Zusammensetzung des Fluids) zusammen. Dies führt dazu, dass ein breites Spektrum an Mikro- und Makrostrukturen entsteht [14]. Die Mikrostrukturen von Mineraladern (*crack-seal veins*) können Informationen über die Entstehungsbedingungen liefern (Abb. 1.1). Dabei können mit Hilfe von Analysen der Mineraladern der Verlauf der vorliegenden Spannungszustände oder des Fluiddrucks bestimmt werden. Damit können Rückschlüsse auf die chemischen und thermischen Umgebungsbedingungen des hydrothermalen Systems getroffen werden und Informationen über die Durchströmung und den Stoffaustausch erlangt werden [15–20].
Neben der Ausfällung von Mineralen kann es in hydrothermalen Umgebungen auch zum entgegengesetzten Prozess der Auflösung kommen. Dort kommt es zur Ablösung von Atomen aus dem Kristallgitter und zum Abtransport in eine chemisch untersättigte Lösung. Auf der Mikroebene ist dies durch das kleiner werden des Kristalls sichtbar. Die Kristallauflösung in Geosystemen kann, genau wie die Ausfällung, die Eigenschaften der vorliegenden Gesteinsstruktur verändern. Beispielsweise können sich Festigkeit, Permeabilität und Porosität über die Zeit verändern [21–23]. Damit zeigen Kristallauflösungsprozesse (genauso wie die Ausfällung) eine Relevanz für geochemische Prozesse, die (End-) Lagerung von Nuklearabfall [24] oder geothermischer Energieproduktion [25].

Die gekoppelten Prozesse, die bei der Entstehung von Mineraladern auftreten [5, 6, 26] sind noch nicht vollständig verstanden und es bestehen weiterhin

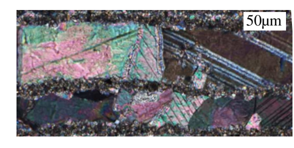
Quarzmikrostrukturen

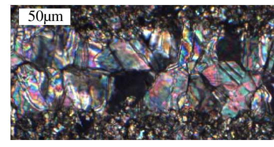






Mikrostrukturen in Kalksteinen





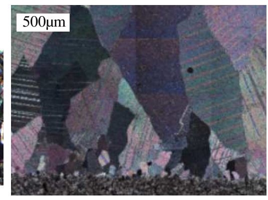


Abbildung 1.1: Charakteristische Strukturen in Quarz- und Kalzitadern. Oben: Lichtmikroskopische Aufnahme von Quarzadern aus der Nähe von Carrapateira, Portugal [31, 32]. Oben-Links: Dicke und dünne Adern unter geraden Polfiltern. Oben-Mitte und Oben-Rechts: Gestreckte Kristalle mit gezackten und geraden Korngrenzen unter gekreuzten Polfiltern. Unten: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kalzitadern unter gekreuzten Polfiltern aus Lilstock Beach (England) [33–35]. Weit-blockige Kristalle und ähnlich große Kristalle in Kalkstein. Unten-Links und Unten-Rechts mit Genehmigung aus [35] adaptiert.

offenen Fragestellungen [27–30]. So wurde zum Beispiel mehrfaches periodisches wieder Aufreißen und das darauffolgende epitaxiale Kristallwachstum als fundamentaler Mechanismus in der Entstehung von Mineraladern erkannt. Bisher ist noch nicht klar, warum und unter welchen Bedingungen ein zusammengewachsener Riss wieder aktiviert wird oder wann sich ein neuer Riss im Nebengestein bildet (Abb. 1.1). Zudem sind die Bedingungen, unter welchen sich verschiedene Arten von Korngrenzstrukturen (Radiatoren) bilden noch nicht auf Kornskala beschrieben. Des Weiteren wurde in der Vergangenheit der Einfluss der Heterogenität von Bruchflächen auf die entstehenden Mikrostrukturen wenig diskutiert.
Da in den vergangenen Jahrzehnten die Verfügbarkeit und die Leistungsfä-

higkeit von Computern zugenommen hat, ist die rechnergestützte numerische Modellierung dieser Prozesse immer attraktiver geworden. Die numerische Modellierung hat sich mittlerweile zu einem weit verbreiteten Hilfsmittel für die Beschreibung und Vorhersage von Prozessen in Geosystemen entwickelt [16, 36–39]. Die Phasenfeldmethode ist eine Modellierungsmethode, welche die Abbildung der oben beschriebenen Prozesse ermöglicht und wird deshalb in dieser Arbeit verwendet. Im Kontext der Phasenfeldmethode wird das Auftreten einer Phase mit einem Ordnungsparameter charakterisiert, wobei eine Phase zum Beispiel eine Flüssigkeit oder ein Feststoff (z. B. Kristall) beschreiben kann. Damit können einzelnen Phasen eigenständige (phasenabhängige) physikalische Eigenschaften zugeordnet werden (z. B. Festigkeit, kristallographische Eigenschaften). Die Grenzfläche zwischen den einzelnen Ordnungsparametern wird im Phasenfeldkontext mit einer diffusen Grenzregion beschrieben, was die Modellierung von Phasenübergangsprozessen, wie beispielsweise Rissbildung, Auflösung oder Ausfällung ohne explizite Grenzflächenverfolgung ermöglicht.

Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Mikrostrukturen in komplexen natürlichen hydrothermalen Systemen besser zu verstehen, wobei dazu die Prozesse der Riss-Versiegelung und Auflösung auf mikroskopischer Ebene genauer betrachtet werden. Mit Hilfe der Phasenfeldmethode werden die einzelnen Prozesse auf Kornskala modelliert. Durch die Kombination des Kristallwachstums mit spezifischen Facetten und der Mikrorissbildung sollen Erkenntnisse zum Feedback-Mechanismus gewonnen werden. Die entstehenden Kristallstrukturen sollen Rückschlüsse auf die zeitliche Entwicklung der gesteinsphysikalischen Eigenschaften (Festigkeit, Permeabilität) ermöglichen. Zudem soll in dieser Arbeit durch die Betrachtung verschiedener heterogener Texturen (z. B. Bruchflächen) und Randbedingungen (z. B. Öffnungstrajektorie) bisher nicht vollständig verstandene Kristallmorphologien beschrieben werden

und so das Verständnis zur Bildung der Mikrostrukturen in Rissnetzwerken erweitert werden. Ein weiteres Ziel der Arbeit ist die (Weiter-) Entwicklung von Methodiken, die für eine zukünftige Modellierungsplattform von diagenetischen Prozessen verwendet werden können [40].

Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in sieben Kapitel untergliedert. In diesem Kapitel wurde die Motivation der vorliegenden Arbeit erörtert. Im nächsten Kapitel 2 werden die betrachteten Prozesse mit einer Literaturübersicht vorgestellt, wobei sowohl experimentelle als numerische Arbeiten zu Rissbildungs-, Kristallwachstums- und Auflösungsprozessen in unterirdischen Umgebungen dargestellt werden. Im darauffolgenden Kapitel 3 werden die in dieser Arbeit verwendeten Phasenfeldmodelle vorgestellt. Dabei wird sowohl die Modellierung der Riss-Versiegelung als auch eine Möglichkeit zur quantitativen Abbildung von facettierten Kristallauflösungsprozessen erläutert. In den Kapiteln 4-6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt. Dabei wird zuerst in Kapitel 4 der Prozess der Riss-Versiegelung in verschiedenen Arten von Kalkstein gezeigt, wobei in diesen Gesteinsstrukturen sich ein neuer Riss außerhalb der Mikrostruktur im Nebengestein bildet, nachdem diese einmalig aufgerissen und zusammengewachsen ist. In diesem Kapitel werden insbesondere die Auswirkungen von homogener und heterogener Bruchflächenverteilungen auf die resultierende Kristallmikrostruktur untersucht. Es wird zudem gezeigt, dass die Phasenfeldmethode eine quantitative Reproduktion von natürlichen Mikritadern ermöglicht, die in Dünnschliffanalysen untersucht wurden. Anschließend wird in Kapitel 5 die Mineraladerbildung in quarzreichen Mikrostrukturen thematisiert, wobei dort neben dem Kristallwachstum auch die Rissausbreitung modelliert wird. In diesen Strukturen werden mehrere aufeinander folgende Bruchbildungs- und Kristallwachstumsprozesse in diversen Mikrostrukturen mit verschiedenen mineralogischen Kompositionen modelliert, was Einblicke in die Entstehung von gezackten Korngrenzstrukturen ermöglicht.

Zudem wird der Übergang von lokalisierter zu delokalisierter Rissbildung untersucht. Darauffolgend wird in Kapitel 6 die facettierte Kristallauflösung in unterschiedlichen Kristallsystemen vorgestellt. Es wird das vorgestellte Modell aus Kapitel 3 beispielhaft in mehreren Systemen angewandt, um die generelle Verwendbarkeit der Methodik zu zeigen. Dabei wird die Auflösung in verschiedenen Kristallsystemen simuliert und experimentelle Laborergebnisse qualitativ reproduziert. Anschließend wird eine Auflösung von Quarz modelliert, die quantitativ gut mit Ergebnissen aus Laborexperimenten übereinstimmt. Die vorliegende Arbeit schließt in Kapitel 7 mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick auf weiterführende Forschungstätigkeiten ab.

2 Betrachtete Prozesse und Literaturüberblick

In hydrothermalen Umgebungen spielen die Strömung und Umverteilung von Fluiden eine wichtige Rolle. Durch Rissbildung können Fluidpfade entstehen, die sich je nach vorliegenden Bedingungen, durch Ausfällungs- oder Auflösungsprozesse verändern. Dementsprechend nehmen diese Prozesse eine Schlüsselrolle im seismischen Zyklus und der Integrität von geothermalen Reservoiren und unterirdischen Lagerstätten ein. In dieser Arbeit wird die Bruchbildung, das Kristallwachstum und die Kristallauflösung auf Mikrostrukturebene modelliert, um ein tieferes Verständnis der einzelnen Prozesse zu erhalten.

Im ersten Teil dieses Kapitels in Abschnitt 2.1 werden diese Prozesse einzeln genauer dargestellt, wobei sowohl die zugrunde liegenden Mechanismen als auch experimentelle Untersuchungen und Befunde beschrieben werden. Insbesondere wird auf charakteristische Mikrostrukturen in Kalksteinen und quarzreichen Gesteinen eingegangen. Anschließend wird in Abschnitt 2.2 ein Überblick über verschiedene numerische Ansätze gegeben, die für die Modellierung dieser Prozesse verwendet werden. Dabei werden bisherige Arbeiten diskutiert, die sowohl mit der Phasenfeldmethode als auch mit anderen Methoden durchgeführt wurden.

Eine generelle Übersicht zu Grundlagen von Kristallisations- und Auflösungsprozessen sind beispielsweise im Lehrbuch von Mullin [41] beschrieben. Mikrotektonische Grundlagen sind im Lehrbuch von Passchier und Trouw [6] und Grundlagen zur Strukturgeologie in den Lehrbüchern von Ramsay und Huber [5, 42] und Twiss und Moores [43] ausführlich dargestellt. Grundlagen der Bruchmechanik sind zum Beispiel im Lehrbuch von Gross und Seelig [44]

erläutert. Auf eine explizite Einführung ausgewählter Kapitel kontinuumsmechanischer Grundlagen (z. B. kinematische und kinetische Größen, Bilanzgleichungen, Materialtheorie) wird in dieser Arbeit verzichtet und der Einfachheit halber auf die Lehrbücher [45–48] verwiesen, die diese Grundlagen umfassend erläutern.

2.1 Überblick über ausgewählte Mechanismen in hydrothermalen Umgebungen

Im Folgenden werden einige ausgewählte Prozesse präsentiert, die in geothermalen Umgebungen auftreten können. Zuerst werden in Abschnitt 2.1.1 die Mechanismen der Kristallisation und Auflösung diskutiert. Danach werden Grundlagen der Bruchmechanik und Einflussfaktoren auf die Rissbildung dargestellt (Abschn. 2.1.2). Anschließend wird die Bildung von Mineraladern in Abschnitt 2.1.3 und das Auflösungsverhalten von Kristallen in Abschnitt 2.1.4 diskutiert.

2.1.1 Mechanismen von Kristallisation und Auflösung

Der Kristallwachstumsprozess findet auf atomarer Ebene durch die Einbindung eines Atoms aus einer übersättigten Lösung in einen Kristall statt. Zuerst diffundiert das Atom durch die Diffusionsgrenzschicht des Kristalls und lagert sich an der Kristalloberfläche an. Das Atom diffundiert auf dieser bis es schließlich im Kristallgitter an einer energetisch günstigen Stelle eingelagert wird [41]. Beim Kristallauflösungsprozess hingegen läuft der Prozess in umgekehrter Richtung ab, wobei die Atombindungen im Kristallgitter aufbrechen, die Atome sich von der Kristallfläche ablösen und durch die Diffusionsgrenzschicht in die umgebende (untersättigte) Lösung diffundieren. Dieser Prozess

wird auf mikro- und makroskopischer Ebene als Vergrößerung oder Verkleinerung des Kristalls wahrgenommen, wobei sich die Kristallform nach dem jeweiligen Kristallhabitus verändert.
Im Allgemeinen können Kristalle verschiedene Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeiten in unterschiedliche kristallographische Richtungen aufweisen. Die jeweiligen relativen Geschwindigkeiten der einzelnen Facetten können mit Hilfe der *Periodic bond chain* (PBC) Theorie beschrieben werden [49–51]. Die Theorie teilt anhand der Anzahl der *PBC Vektoren* die Kristallflächen in drei unterschiedliche Klassen ein. Dabei geben die *PBC Vektoren* die verketteten starken Hauptbindungen an, die ein Atom in einer Kristallebene hat. Ein Atom mit vielen Hauptbindungen ist stärker in das Kristallgitter eingebunden und hat dementsprechend mehr PBC Vektoren. Somit wird es mit zunehmenden PBC Vektoren und mehr vorhandenen starken Bindungen schwieriger ein Atom aus dem Kristallgitter heraus zu lösen oder einzubinden, beziehungsweise mit weniger vorhandenen starken Bindungen wird die (Des)Integration einfacher.

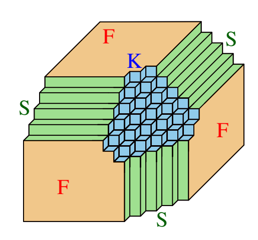


Abbildung 2.1: Kosselkristall mit F-, S- und K-Facetten.

Es wird zwischen F- (für *flat*), S- (für *stepped*) und K-Facetten (für *kinked faces*) unterschieden (Abb. 2.1). Die F-Fläche hat dabei mehr als zwei PBC Vektoren, die S-Fläche einen und die K-Fläche keinen PBC Vektor. In einem Würfel sind die sechs Seitenflächen F-Flächen, die zwölf Kanten sind S-Flächen (zwei F-Flächen treffen sich) und die acht Eckpunkte K-Flächen (drei F-Flächen treffen sich). Die K-Facetten wachsen und lösen sich am schnellsten auf, gefolgt von den S-Facetten und den langsamsten F-Facetten [49]. Diese Reihenfolge ist in Übereinstimmung mit der Rangordnung von Hurst [52], wo die Auflösungsgeschwindigkeit von unterschiedlichen Oberflächencharakteristiken von Quarzkörnern (Flächenindex, Ecken, Kanten) verglichen wurde (siehe Tabelle 1 in [52]).

Bei Auflösungsprozessen wird die Kristallform von den am schnellsten auflösenden Flächen vorgegeben, wohingegen bei Kristallwachstumsprozessen die Kristallform von den am langsamsten Flächen bestimmt wird.

2.1.2 Rissausbreitung

Überblick über ausgewählte Konzepte der Bruchmechanik

In diesem Unterabschnitt wird eine kurze Übersicht über ausgewählte Themen der Bruchmechanik gegeben. Für eine ausführliche Beschreibung und weitere Aspekte der Bruchmechanik wird auf das Lehrbuch von Gross und Seelig [44] verwiesen.
Historisch ist die Bruchmechanik aus der Beschreibung von Spannungsfeldern um Inhomogenitäten und mit der Formulierung von Kriterien zum Rissfortschritt entstanden. So hat Kirsch [53] die Spannungsfelder in einer (unendlich ausgedehnten) Lochplatte beschrieben. Seine Berechnungen zeigen, dass die Spannung am Loch auf einen Faktor von drei zur angelegten Last erhöht wird. Darauf aufbauend hat Inglis [54] die Spannungsfelder um elliptische Löcher beschrieben. Seine Ergebnisse zeigen, dass die Spannungen an der Spitze auf unendlich ansteigen, wenn die Ellipse immer dünner wird. Als Geburtsstunde der Bruchmechanik wird die Arbeit von Griffith [55] angesehen. Dieser hat, motiviert aus den linear elastischen Lösungen der Spannungsfelder von Inglis [54], ein energiebasiertes Kriterium für die Rissausbreitung entwickelt.
Da an der Rissspitze die Spannungen auf unendlich steigen ist dort die Kontinuumsmechanik nicht mehr gültig, allerdings ist diese Zone verhältnismäßig klein. Auf atomarer Ebene gesehen ist der Rissfortschritt das Aufbrechen von Atombindungen an der Rissspitze, wobei diese sich mit jeder aufgebrochenen Bindung weiterbewegt.
Es lassen sich geometrisch drei Rissmoden charakterisieren, welche sich in der relativen Bewegung der beiden Rissflanken unterscheiden (Abb. 2.2). Alle

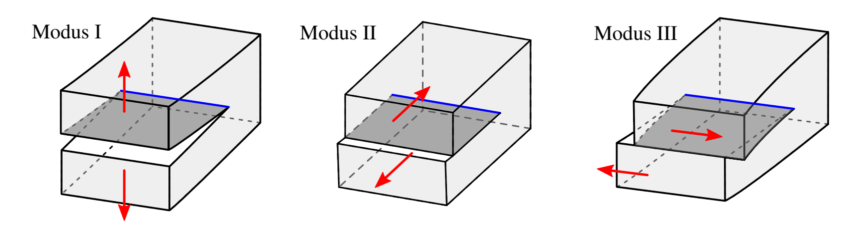


Abbildung 2.2: Schematische Skizze der drei Rissöffnungsarten. Öffnungsrichtung ist mit den roten Pfeilen und die Rissspitze ist in blau markiert.

Rissformen können durch die Überlagerung dieser Grundarten als Mischformen beschrieben werden.

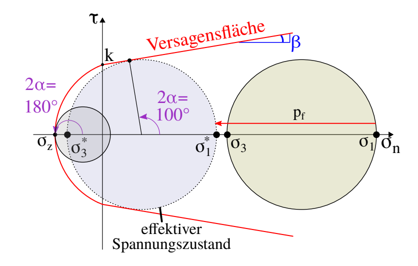


Abbildung 2.3: Mohr-Coulomb Versagenskriterium. Die Versagensfläche ist in rot hervorgehoben. Der Reibungswinkel β, die maximale Zugspannung σ_z, die Kohäsion k und die Mohr-Kreise verschiedener Spannungszustände sind eingezeichnet. Vorliegender Fluiddruck (p_f) verschiebt den Mohrkreis in Zugspannungsrichtung, wobei dort die effektive Spannung $\sigma^* = \sigma - p_f$ vorliegt. Kleiner Kreis zeigt Spannungszustand bei dem es zu reinem Zugbruch kommt.

Mit Hilfe von Versagenskriterien kann man erklären ob beziehungsweise unter welchen Spannungsbedingungen ein Material versagt und unter welchem Winkel sich ein Bruch bei einem vorliegenden Spannungszustand bildet. In der oberen Erdkruste kommt es weitgehend zu spröder Bruchbildung, wobei sich für diese Versagensarten das Mohr-Coulomb Kriterium als Versagenshypothese bewährt hat (Abb. 2.3). Dieses Kriterium besagt, dass nur Spannungszustände innerhalb der Versagensfläche im Gestein vorliegen können, sobald der Spannungszustand größer wird und die Versagensfläche berührt kommt es zum Bruch. Die Versagensfläche kann durch die maximale Zugspannung σ_z, die Kohäsion k (Schubspannung bei verschwindenden Normalspannungen) und den Reibungswinkel β beschrieben werden. Um zu überprüfen, ob ein Spannungszustand möglich ist oder zum Versagen führt kann dieser im Mohr-Diagramm eingezeichnet werden. Dieses Diagramm zeigt die Ebene, die von den Normal-

und Schubspannungen aufgespannt wird. Der vorliegende Spannungszustand kann mit Hilfe von Mohr-Kreisen in die Ebene eingezeichnet werden. Der Punkt, an dem der Mohr-Kreis mit der größten und kleinsten Hauptspannung die Versagensfläche berührt, gibt die Ebene (bzw. den Winkel α) an, in der sich der Bruch bildet. Die Versagensfläche stellt dementsprechend die Einhüllende aller möglichen Mohr-Kreise (Spannungszustände) dar. Bei vorhandenem Porendruck durch ein Fluid (p_f) ändert sich der vorliegende Spannungszustand (effektiver Spannungszustand σ^*). Dies führt dazu, dass der Mohrkreis sich um den Porendruck nach links (in Richtung Zugspannung; Abb. 2.3) verschiebt. Ein erhöhter Druck in den Poren (*overpressure*) kann sich aufbauen, wenn das vorhandene Fluid durch undurchlässige überlagernde Schichten (und hohe Temperaturen) nicht entweichen kann. Für inhomogene Materialien (z.B. unterschiedliche Schichten im Gestein, anisotrope Bruchbildung entlang von Vorzugsrichtungen) kann das Versagenskriterium angepasst werden, wobei für die unterschiedlichen Schichten beziehungsweise Anisotropien unterschiedliche Versagensflächen vorliegen. Die jeweiligen Schichten oder Vorzugsrichtungen brechen, sobald diese individuell das jeweilige Versagenskriterium erfüllen [18].
In der Arbeit von Griffith wird ein energiebasiertes Kriterium für die Rissausbreitung verwendet. Es wird dabei über die freigesetzte Energie der aufgebrochenen Bindungen und die zur Schaffung der neuen Oberfläche/Rissfläche nötige Energie bilanziert. Da die Atombindungen aufgebrochen werden nimmt die innere elastische potentielle Energie ab. Diese freigesetzte Energie bei infinitesimalen Rissfortschritt wird als Energiefreisetzungsrate G bezeichnet. Übersteigt die Energiefreisetzungsrate den materialabhängigen Risswiderstand G_c breitet sich Riss quasistatisch aus.
In der linear elastischen Bruchmechanik ist das Griffith'sche Kriterium äquivalent zum K-Konzept nach Irwin [56]. Mit diesem Konzept kann das Rissspitzenfeld durch den Spannungsintensitätsfaktor K_I beschrieben werden. Der Spannungsintensitätsfaktor hängt dabei von der Geometrie, dem vorliegenden Spannungszustand und von der Position und Länge des Risses ab. Es kommt zur Rissausbreitung im Modus I, wenn K_I größer als der kritische Wert K_{Ic} ist.

Für die anderen Bruchmodi lassen sich äquivalent auch Spannungsintensitätsfaktoren aufstellen. Im Falle eines gemischt vorliegenden Belastungszustand wird dann die Risszone und das Bruchkriterium durch eine Kombination der einzelnen Spannungsintensitätsfaktoren beschrieben.
Zudem kann der Risswiderstand G_c in der linear elastischen Bruchmechanik mit dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} mit $G_c = K_{Ic}^2/E'$ ausgedrückt werden, wobei im ebenen Verzerrungszustand bei isotroper Steifigkeit $E' = E/(1-\nu^2)$ ist. Dabei ist das Elastizitätsmodul mit E und die Querkontraktionszahl mit ν angegeben.

Einflussfaktoren auf die Rissbildung

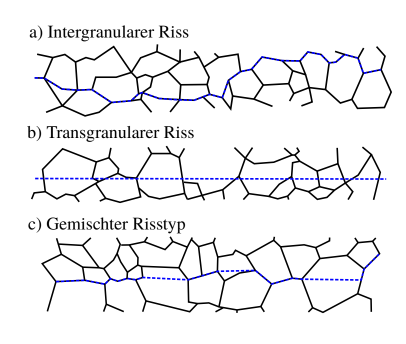


Abbildung 2.4: a) Inter- b) transgranularer und c) gemischter Riss.

Die Bildung und Ausbreitung von Rissen in Sedimentgesteinen (z. B. Sandstein) und metamorphen Gesteinen (z. B. Quarzit) ist ein komplexer Prozess, der durch mechanische Belastung (Hintergrundausdehnungsrate) oder durch den Druck des Fluids in offenen Rissen verursacht werden kann. Die Ausbreitung eines Risses in einem polykristallinen Gebiet hängt von den vorliegenden Materialeigenschaften ab, wobei der Risspfad von einer bestehenden Spannungsinhomogenität im Gestein und von bereits existierenden Rissen beeinflusst werden kann. So kann zum Beispiel das Vorliegen von Mikroporen, die Stärke der Korngrenzen oder das Vorliegen von spezifischen Richtungen entlang sich der Riss bevorzugt ausbreitet die Rissbildung beeinflussen.
Es kann zwischen rein transgranularen, rein intergranularen und gemischten Risstyp unterschieden werden (Abb. 2.4). Beim transgranularen Riss sind die Korngrenzen stärker als das Korninnere, dementsprechend breitet sich der Riss

durch das Korn aus. Wenn die Korngrenzen schwächer sind als die Bindungen im Korn breitet sich der Riss entlang der Korngrenzen aus. Dies kann zum Beispiel auftreten, wenn Fremdminerale an den Korngrenzen vorliegen, das Gestein nicht vollständig kompaktiert oder unvollständig zusammengewachsen ist. Des Weiteren kann die Rissausbreitung je nach Kristallart isotrop oder entlang spezifischer kristallographischer Richtungen verlaufen [57, 58]. Durch unterschiedlich starke Bindungen zwischen den einzelnen Atomebenen im Kristallgitter (z. B. Spaltebene) kann eine Vorzugsrichtung vorliegen, was dann zu einer anisotropen Rissausbreitung führt.
Die Rissausbreitung wirkt sich auf die Materialeigenschaften des Gesteins, wie beispielsweise Festigkeit, Permeabilität oder Steifigkeit aus [10, 59, 60].
Die Rissausbreitung in Gesteinen oder gesteinsartigen Materialien wurde ausführlich in Experimenten beschrieben, wobei die Rissinitiierung, -ausbreitung oder die Interaktion von mehreren Rissen bis hin zum Zusammenwachsen unter verschiedenen Belastungen gezeigt wurde [61–68].

2.1.3 Bildung von Mineraladern – Der Mechanismus der Riss-Versiegelung

Die Bildung von Rissen und deren Verheilung ist ein fundamentaler Prozess in der Erdkruste. Während der Verformung der spröden Kruste bilden sich Risse, die sich öffnen können und dann Wege für die Durchströmung von geothermalen Fluiden bilden. Je nach Zusammensetzung des durchströmenden Fluids und vorliegenden Umgebungsbedingungen können entweder Auflösungsprozesse oder Kornwachstumsprozesse (Ausfällung) stattfinden, die schlussendlich die Eigenschaften des Gesteins verändern können (Permeabilität, Festigkeit). So kann zum Beispiel ein metastabil vorkommendes Polymorph eines Minerals an einer Stelle aufgelöst werden (z. B. Aragonit) und durch eine Fluidströmung transportiert werden. Wenn sich die Umgebungsbedingungen (z. B. Druck, Temperatur) und dementsprechend die Fluidsättigung verändern kann es an der gleichen oder einer anderen Stelle wieder zur Ausfällung des Minerals kommen (z. B. Kalzit). Das kristallisierte Mineral und die darin vorkommenden

Fluideinschlüsse können chemisch analysiert werden (z. B. Isotopenanalyse), was Hinweise auf den Massentransport und die vorhandenen chemischen und thermischen Bedingungen während der Ausfällung liefert [15–17, 19].
Die Ausfällung von Mineralen in offenen Rissen führt dazu, dass der offe-

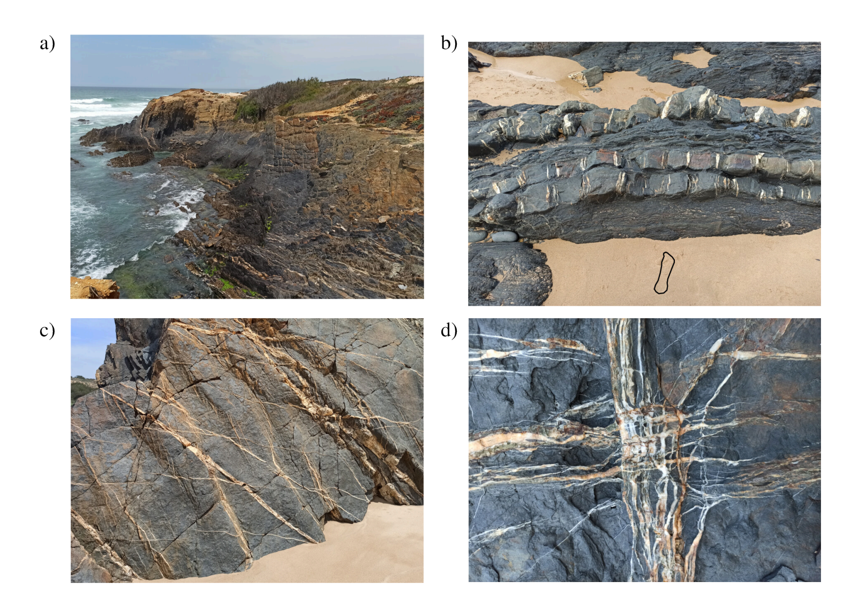


Abbildung 2.5: Fotos von makroskopischen Mineraladern (weiße Linien im Gestein) am Strand von Almograve, Portugal. a) Horizontale und vertikale Quarzadern sind im Gestein vorhanden und sind zu unterschiedlichen Zeitpunkten entstanden (ca. 5 m hoch). b) Draufsicht auf Boudinagestruktur. Quarzadern verlaufen senkrecht zur Schichtung. Fußabdruck zum Größenvergleich markiert. c) Quarzadern am Strand (ca. 1 m hoch). d) Detailaufnahme von unterschiedlich dicken Adern (ca. 15 cm breit). Weitere Bilder sind in Appendix A.5 dargestellt.

ne Riss über die Zeit versiegelt und zusammenwächst, wobei die Größe einzelner Rissöffnungen im Bereich von Mikrometern liegt [2, 69–72]. Durch einen Rissprozess entsteht lokal Permeabilität, die während der Versiegelung durch die wachsenden Kristalle wieder abfällt. Dadurch wird die Festigkeit des

Gesteins wiederhergestellt [2, 73–82]. Dieser Prozess wird als Riss-Versiegelung (*crack-seal*) bezeichnet, wobei die Struktur des verheilten Risses als Mineralgang oder Mineralader (kurz Ader) bezeichnet wird. Diese charakteristischen Strukturen der Riss-Versiegelung treten sowohl in kompaktierten und zementierten Sedimentgesteinen (Kalkstein, Sandstein) als auch in metamorphen Gesteinen (Quarzit) auf. Die chemischen und mechanischen Prozesse die zur Aderbildung in reaktiven und hydrothermalen Umgebungen führen haben beispielhaft Relevanz für die Bildung von Lagerstätten [2, 7, 83], die Gewinnung und Wiedereinspeisung von Fluiden aus und in den Untergrund [9, 37, 84–90] oder seismische Zyklen [7, 8, 91]. Zudem ist die Integrität von geothermalen Reservoiren ein wichtiger Punkt für den sicheren und nachhaltigen Betrieb von Geothermiekraftwerken [12, 92].
Die Entstehung von unterschiedlichen Mineraladertypen in verschiedenen Gesteinen wurde bereits vor über 100 Jahren beschrieben [93–95]. Eine wegweisende Arbeit zur Beschreibung von Mineraladern wurde 1973 von Durney und Ramsay [26] vorgelegt. Dort wurde die Grundlage für die Beschreibung von Entstehungsmechanismen für zahlreiche Mineraladertypen gelegt und bis heute gebräuchliche Fachausdrücke definiert. Jedoch hat erst die bahnbrechende Arbeit von John Ramsay im Jahr 1980 [4] als erstes den Mechanismus der Riss-Versiegelung (*crack-seal*) beschrieben, in dem Rissbildung und Ausfällung mehrfach hintereinander ablaufen. Die Mikrostrukturen der Riss-Versiegelung treten allgegenwärtig in gebrochenem Gestein in der Erdkruste auf. Darin enthaltene Einschlüsse von Fluiden oder vom Nebengestein können auf eine mehrfache Reaktivierung derselben Ader hindeuten. Falls eine Mineralader mehrfach aktiviert wird ist diese schwächer als das Nebengestein (z. B. durch nicht vollständige Versiegelung). Wenn sich im Gegensatz dazu ein neuer Riss delokalisiert im Nebengestein bildet wird dieser Mechanismus Riss-Sprung (*crack-jump*) genannt [96], wobei dann eine vorhandene Mineralader stärker als das Nebengestein ist [82, 97]. In Abbildung 2.5 sind dicke, vielfach reaktivierte Quarzadern aus der Nähe von Almograve (Portugal) dargestellt. Dabei verlaufen die Quarzadern (weiße Linien im Gestein) horizontal und vertikal und sind zu unterschiedlichen Zeitpunkten entstanden.

Je nach vorliegender Wachstumsrichtung der Kristalle in den offenen Rissen (z. B. bitaxial oder unitaxial bzw. syntaxial, antitaxial, ataxial [26]), dem vorhandenen Mineraltyp (Kalzit, Quarz), dem Ort eines Risses (lokalisiert oder delokalisiert), der Öffnungstrajektorie des Risses und dem vorhandenen Risstyp (intergranular, transgranular) kann es zu unterschiedlichen Kristallstrukturen in den Mineraladern kommen. Dabei treten charakteristische Strukturen wie faserige, gestreckte, oder elongiert-blockige Kristalle auf [18]. Zudem kann das Vorhandensein eines zweiten ausfällenden Minerals die Mikrostruktur zusätzlich beeinflussen [98].
Eine schematische Darstellung verschiedener Mineraladertypen ist in Abbil-

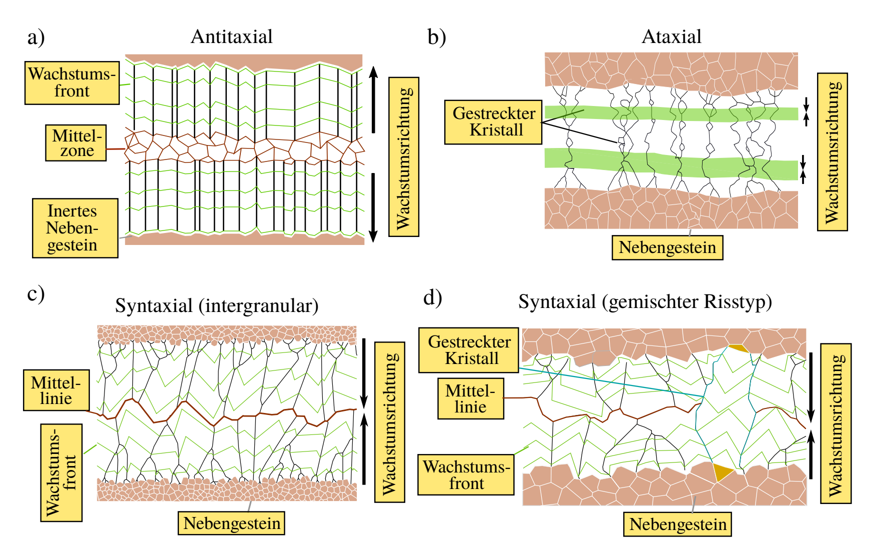


Abbildung 2.6: Schematische Skizze von verschiedenen Mineraladertypen. a) Antitaxiale Ader wächst von der Mittelzone nach außen Richtung Nebengestein. b) Bei der ataxialen Ader kommt es zu mehreren nacheinander ablaufenden Bruchbildungs- und Versiegelungsprozessen (grünliche Zonen), wobei die Kristalle epitaxial auf das Nebengestein oder auf die vorhandenen Kristalle aufwachsen und von außen nach innen wachsen. c,d) Bei der syntaxialen Mineralader wachsen die Kristalle epitaxial auf das Nebengestein von außen nach innen. Je nach Bruchtyp kommt es zu elongiert-blockigen oder gestreckten Kristallen. Das Nebengestein ist in bräunlich, die Wachstumslinien in Zwischenstadien sind in grün und die Mittellinie/zone ist in rot markiert. Die Pfeile geben die Wachstumsrichtung an.

dung 2.6 skizziert. Antitaxiale Adern haben eine andere mineralogische Zusammensetzung als das Nebengestein. Diese bilden sich, wenn das durchströmende Fluid mit einem anderen Mineral als das Nebengestein übersättigt ist. Es bildet sich zum Beispiel durch Nukleation und wieder Abreißen des Minerals vom Nebengestein eine Mittelzone [6, 26] von der das weitere Kristallwachstum verläuft (von der Mittelzone (innen) in Richtung Nebengestein). Aufgrund der verschiedenen Mineralogie ist die Kohäsion zwischen Mineralader um Nebengestein schwach und ein neuer Riss bildet sich immer entlang der Ader-Nebengestein Grenze. Die Öffnung und Versiegelung können parallel und kontinuierlich ablaufen, wobei beispielsweise der *force of crystallization*-Mechanismus auftritt. Zudem können die beiden Prozesse auch nacheinander beziehungsweise gestaffelt ablaufen. Solange die Öffnungsinkremente sehr klein sind, bilden sich wenige bis keine Kristallfacetten und es kommt zu wenig Wachstumskonkurrenz, was zur Bildung von faserigen Kristallen führt [18, 36, 99–102]. Bei der Wachstumskonkurrenz wachsen zwei oder mehrere Kristalle nebeneinander und konkurrieren um den vorhandenen Platz im offenen Riss oder Porenraum. Dabei gewinnen schlussendlich die günstig orientierten Kristalle (schnell wachsende Kristallachse senkrecht zu Bruchfläche) und überwachsen dabei ungünstig orientierten Kristalle (z. B. [95]). Antitaxiale Strukturen kommen vergleichsweise selten in Kalksteinen und quarzreichen Mikrostrukturen vor. Diese bilden sich üblicherweise in Schiefergesteinen oder Mergeln und bestehen aus Halit, Gips oder Kalzit [103–107].

Die Mehrheit von Mineraladern in Kalksteinen und quarzreichen Mikrostrukturen entsteht durch epitaxiales Kristallwachstum auf den Kalzit- oder Quarzkörnern des Nebengesteins. Dabei führt der aufwachsende Kristall das vorliegende Korn kontinuierlich fort und hat dementsprechend die gleiche kristallographische Orientierung. Diese Kontinuität führt dazu, dass die Ader-Nebengesteinsgrenze im Gegensatz zu antitaxialen Strukturen stark ist und sich ein neuer Riss weniger wahrscheinlich entlang dieser Grenze bildet. Die Mineraladern mit epitaxialem Wachstum werden syntaxial oder ataxial genannt und weisen eine Wachstumsrichtung vom Nebengestein beziehungsweise von den vorhandenen Kristallen in Richtung Rissmitte auf [6, 99]. Die Wachstumsfront in syntaxialen Mineraladern ist die ganze Zeit die gleiche, wobei diese sich

vom Nebengestein in die Adermitte stetig fortbewegt. Die Kristalle von den beiden Rissflächen wachsen entweder erst am Ende des Wachstumsprozesses zusammen und bilden eine Mittellinie oder reißen erneut entlang dieser Mittellinie wieder auf [108]. Es bilden sich je nach Risstyp entweder (elongiert) blockige oder gestreckte Kristalle (Abb. 2.6c,d). Im Gegensatz dazu wachsen bei ataxialen Mineraladern gebrochenen Kristallfragmente von den beiden Bruchseiten wieder zusammen. Nach dem Zusammenwachsen kann sich ein neuer Riss an einer anderen Stelle in der Ader bilden (andere Wachstumsfront), was zur Bildung von gestreckten Kristallen mit gezackten Korngrenzen führt (Abb. 2.6b).
Wenn das Kristallwachstum von einem gebrochenen Korn aus startet entspricht dessen Form meist nicht der (Gleichgewichts-)Kristallform. Sofern die Rissöffnung hinreichend groß ist bilden sich nach kurzer Zeit Kristallflächen (euhedrale Form), wobei die Kristallstruktur in natürlichen Umgebungen viele Variationen zeigen kann [109, 110]. Die auftretende Form kann beispielsweise auch von der chemischen Zusammensetzung des Fluids und den Umgebungsbedingungen abhängen. Sobald Kristalle mit anderen Kristallen zusammenwachsen, geht die euhedrale (facettierte) Form verloren und es bilden sich dort wieder irreguläre Flächen [36, 100]. Dies resultiert zum Beispiel aus der Wachstumskonkurrenz zweier Kristalle (Schmidegg Konstruktion [95]) oder wenn Kristalle gegen inerte beziehungsweise bewegende Flächen (von der anderen Bruchfläche) wachsen.
Die Mehrzahl der experimentellen Untersuchungen von Prozessen der Riss-Versiegelung in natürlichen Mineraladern sind entweder Isotopenanalysen von Fluideinschlüssen oder der Gesteinsstruktur [19] oder mikroskopische Dünnschliffanalysen. Dabei liegt eine finale Mikrostruktur vor und es wird versucht deren Entstehung und den dabei vorliegenden Bedingungen mit Hilfe von gefundenen Indizien in der Struktur zu erklären.
Neben diesen Methodiken wurden auch Laborexperimente von Kristallwachstumsraten (Mikro- und Makroskala) [111–114] und Durchströmungsexperimente unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt [37, 115–119]. Diese

Experimente ermöglichen einen besseren Einblick und ein verbessertes Verständnis, wie sich Kristalle während der Ausfällung bilden und in polykristallinen Systemen mit anderen Kristallen interagieren. In Okamoto und Sekine [118] wurde beispielsweise syntaxiales Quarzwachstum in einem offenen Riss gezeigt, wobei darin Wachstumskonkurrenz zwischen verschieden orientierten Kristallen und das gegeneinander Wachsen von Kristallen aus den unterschiedlichen Bruchseiten beschrieben wurde. Trotz der Fortschritte der hydrothermalen Durchströmungsexperimente sind diese bis jetzt auf Wachstumsprozesse in offenen Gebieten oder auf einfach zusammenwachsende Strukturen beschränkt (keine mehrfache Riss-Versiegelung).

2.1.3.1 Mikrostrukturen von Kalzitadern in Kalkstein

Kalkstein ist ein Sedimentgestein und besteht weitgehend aus Kalzit oder Aragonit. Da sich Kalksteine aus Überresten von organischen Leben gebildet haben finden sich darin auch Lagerstätten von Kohlenwasserstoffen. In Kalksteinen treten Strukturen der Riss-Versiegelung ubiquitär auf, wobei diese sich je nach Umgebungsbedingungen stark unterscheiden können. Die mineralogische Zusammensetzung von Kalksteinen kann unterschiedlich sein und es können je nach Kalksteintyp verschiedene Korngrößen vorliegen, was zu unterschiedlichen Mineraladerkristallen in verschiedenen Kalksteinen führen kann. Die jeweilige Korngrößenverteilung (und dementsprechend auch die Kristallgröße) erstreckt sich vom Millimeterbereich in kristallinen Kalksteinen hin bis zu wenigen Mikrometer bei Mudstone. Die hier genannten Kalksteintypen beziehen sich auf der Klassifikation nach Dunham [120]. Das Vorhandensein, die Verteilung und Größe von skelettartigen Bruchstücken in Kalksteinen, wie beispielsweise Foraminiferen (tierische Einzeller), Korallen oder Fischgräten, resultiert in verschiedene Kornstrukturverteilungen. Die Korngröße kann gleichmäßig groß verteilt sein, wie in Mikrit oder Ooiden, oder es können unterschiedlich große Körner vorliegen (gemischte Verteilung). Beispielhaft dafür ist Wackestone, in dem gröbere Körner (mindestens 10% skeletale Komponenten) in einer feinkörnigen mikritischen Matrix vorliegen.

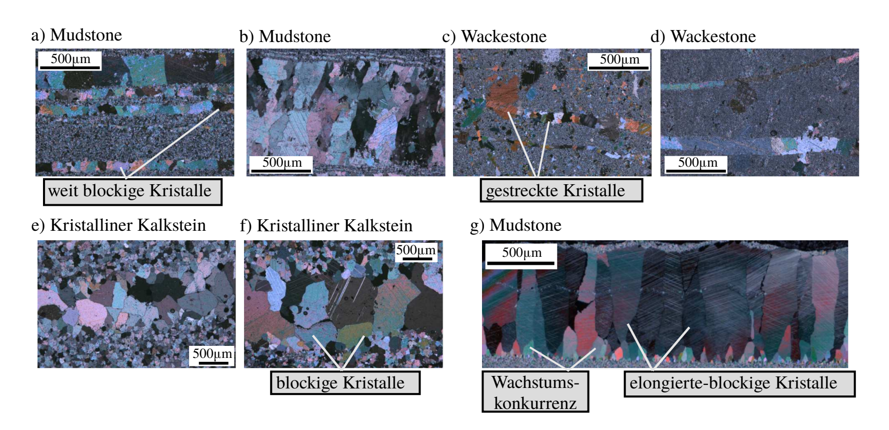


Abbildung 2.7: Dünnschliffaufnahmen von unterschiedlichen Kalksteinen mit Kalzitkristallen unter gekreuzten Polfiltern (Lichtmikroskop). a),b) zeigen Mudstone aus Lilstock Beach (England); c),d) zeigen Wackestone, e),f) kristalliner Kalkstein und g) Mudstone aus den Oman Mountains. Die charakteristischen Kristallstrukturen in Kalkstein sind jeweils markiert. Abbildung a)-f) mit Genehmigung aus [121] und g) aus [122] adaptiert.

In Abbildung 2.7 sind unterschiedliche Arten von Kalzitadern in verschiedenen Kalksteintypen (Mudstone, Wackestone, kristalliner Kalkstein) dargestellt. Die vorliegenden Kristallformen und -strukturen variieren von gleichmäßig großen Kristallen, die blockig oder gestreckt sein können, bis hin zu weit blockigen oder elongiert blockigen Kristallen. Je nach Kalksteintyp und Rissöffnung liegen verschiedenen Kristalltypen vor.
Zudem kann es zu unterschiedlichen homo- oder heterogenen Bruchflächenverteilungen in verschiedenen Arten von Kalksteinen kommen, welche von der mineralogischen Zusammensetzung und von den vorliegenden Bedingungen während der Rissbildung abhängen können (wie Temperatur oder Spannungszustand). Dabei können sowohl rein intergranulare, rein transgranulare, als auch gemischte Regionen (inter- und transgranularer Bruch) auftreten. Zudem können Fremdminerale im Gestein vorliegen, auf denen eine Nukleation von Kalzit unwahrscheinlich ist (im Vergleich zum epitaxialen Wachstum auf Kalzitkörnern) [35, 123]. Eine schematische Darstellung der verschiedenen Risstypen ist in Abbindung 2.4 skizziert.

Mikroadern in Mikrit

In der Arbeit von Spruženiece et al. [35] wurden Proben von Mikroadern aus Kalzit in Kalkstein (aus dem Lias) untersucht, die aus der Nähe der Strände von Blue Anchor, Kilve und Lilstock in Somerset (England) stammen. Die Mineraladern verlaufen ungefähr senkrecht zur Schichtung der Sedimentation. In dieser Arbeit ist der Einfluss von unterschiedlichen Risstypen auf die Mikrostruktur beschrieben, wobei dazu auch Bruchflächen aus Laborbruchexperimenten von Mikrit gezeigt werden (Abbildung 2.8a,b). In dem Laborbruchexperiment wurde ein Stück des Mikrits aus Südengland mit einem Dreipunktbiegeversuch gebrochen, wobei der Mikrit dazu parallel zu den bereits existierenden Mineraladern gebrochen wurde (Modus I). Die experimentell gebro-

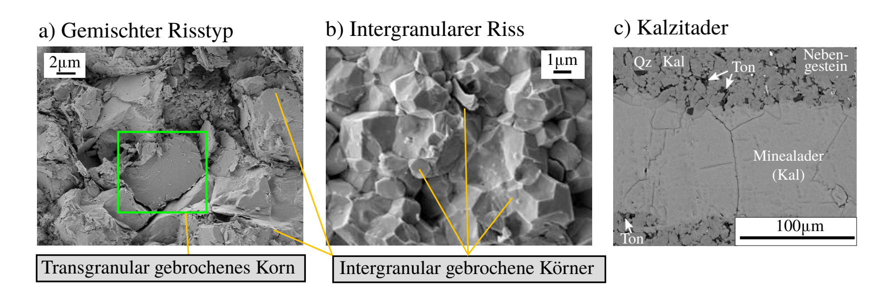


Abbildung 2.8: a), b) Sekundärelektronenmikroskopische (SEM) Aufnahme eines experimentell gebrochenen Mudstones. Der grüne Rahmen markiert ein transgranular gebrochenes Korn. c) BSE Aufnahme einer Mineralader in Mikrit (Kal.-Kalzit; Qz-Quarz). Abbildung mit Genehmigung aus [121, 122, 124] adaptiert.

chene Probe weist eine Rissfläche mit weitgehend intergranularen Mikrorissen auf, wobei auch transgranularen Mikrorissen auftreten, die entlang von mikritischen und Fremdmineralkorngrenzen oder nanoporösen Fossilien verlaufen. Dies ist in den SEM-SE Aufnahmen in Abbildung 2.8a,b erkennbar. In den meisten beobachteten Fällen weisen die Kalzitkörner, die entlang der Korngrenzen gebrochen sind, eine Beschichtung mit Tonmineralen auf, welche im Kalkstein als Fremdminerale vorliegen. Lediglich zirka 10% der Rissfläche

zeigt einen transgranularen Riss, der eine saubere (unbeschichtete) Bruchfläche entlang von Spaltebenen zurücklässt. Die entstandene Bruchfläche wurde mit einem SEM-SE Mikroskop aufgenommen und die transgranularen Flächen wurden gekennzeichnet. Diese gekennzeichnete Bruchfläche wird für die Phasenfeldsimulationen in Kapitel 4 verwendet (Abb. 4.3a). Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen ist in Spruženiece et al. [35] zu finden.
Der untersuchte mikritische Kalkstein besteht aus zirka 95% Kalzitkörnern und karbonisierten Fossilien und aus zirka 5% Fremdmineralen (z. B. Dolomit, Albit, Quarz, Ton, Pyrit). Die in Spruženiece et al. [35] analysierten Kalzitadern sind nahezu parallel und weisen eine Größe von nur wenigen μm bis einigen cm auf. Die beschriebenen Mineraladern, die größer als 1mm sind weisen elongiert-blockige Strukturen auf [16, 125], wobei dort Bänder aus Feststoffeinschlüssen sichtbar sind, was Wachstumskonkurrenz und mehrere Bruchbildungs- und Versiegelungsprozesse andeutet. Ein besonderer Fokus der Arbeit ist auf Mikroadern gelegt, die kleiner als 1mm sind und breite und blockige Kristalle aufweisen, da deren Entstehungsmechanismus bisher nicht abschließend beschrieben ist. Diese dünnen Mikroadern weisen, im Gegensatz zu den dickeren Mineraladern, keine Feststoffeinschlussbänder auf, was als Indiz für eine einmalige Riss-Versiegelung aufgefasst werden kann [4]. Die Kristalle in der Ader sind optisch ununterbrochen zu den Körnern im Kalkstein und kleinere gleichmäßig große Kristalle an der Aderwand weisen euhedrale Flächen auf, was syntaxiales Kristallwachstum in den offenen Riss andeutet. Die gezeigten SEM-CL Aufnahmen weisen sowohl in den kleinen als auch in den großen Kristallen Wachstumszonierungen auf, die ein facettiertes Kristallwachstum zur Adermitte kennzeichnen. In Abbildung 2.8c ist eine Kalzitader (BSE Aufnahme) im Mikrit zu sehen, welcher Fremdminerale enthält.

2.1.3.2 Mikrostrukturen von Quarzadern

Neben den Mineraladern in Kalksteinen, die im vorherigen Abschnitt beschrieben wurden treten ähnlich Strukturen auch in quarzreichen Gesteinen auf, wie beispielsweise in Sedimentgestein (Sandstein) oder in metamorphen

Gestein (Quarzit). Diese quarzreichen Gesteine können wie Kalksteine auch Speichergesteine für Kohlenwasserstoffe oder hydrothermale Reservoire sein. In diesen Umgebungen kommt es zu gekoppelten mechanischen, hydraulischen und chemischen Prozessen, die zu einer Vielzahl von Mikro- und Makrostrukturen führen können [14]. Sofern das umgebende Fluid in diesen Umgebungen übersättigt ist wachsen die meisten Quarzkristalle epitaxial auf den Körnern des Nebengesteins auf.
In quarzreichen Mikrostrukturen treten sowohl dicke Mineraladern als auch

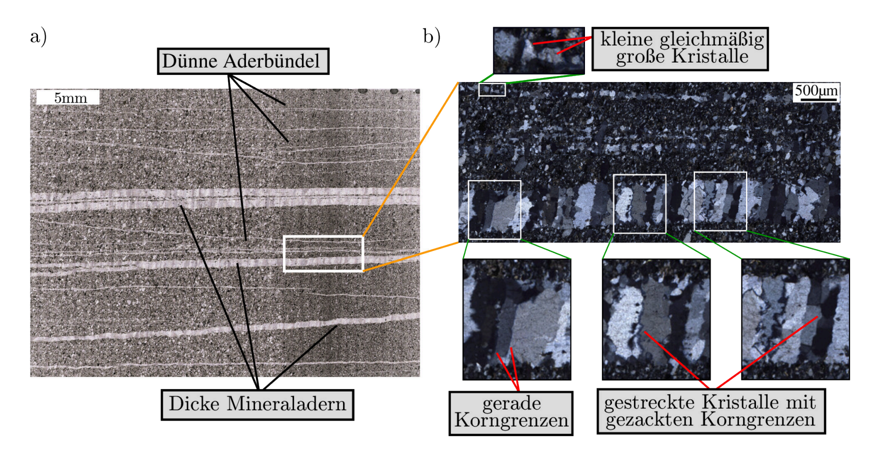


Abbildung 2.9: Lichtmikroskopische Aufnahme von Quarzadern aus der Nähe von Carrapateira (Portugal) [31, 32]. a) Dünnschliff unter parallel gestellten Polfiltern von dicken und dünnen Mineraladern. b) Ausschnitt aus a) unter gekreuzten Polfiltern zeigt kleine Kristalle in dünnen Mineraladern und gestreckte Kristalle mit Radiatoren und flachen Korngrenzen in dicken Mineraladern. Aus [126] adaptiert.

dünne Aderbündel auf (Abb. 2.9). Die dicken Mineraladern können durch kontinuierliche Reaktivierung einer vorhandenen Ader durch lokalisiertes erneutes Aufreißen entstehen. Darin liegen gestreckte längliche Kristalle vor [18], welche eine große Bandbreite von Kristallstrukturen aufweisen. Zudem können auch Einschlüsse vom Nebengestein in der Mineralader vorliegen. Die

Musterung der Einschlüsse und Wachstumsbändern/-linien zeigt oft eine regelmäßige Struktur und kann Hinweise auf die Spannungsbedingungen während der Aderentstehung liefern (siehe ausführliche Diskussion in [72]). Die Korngrenzen können sowohl glatt als auch gezackt sein, wobei die gezackten Korngrenzen auch als *Radiator-Mikrostrukturen* bezeichnet werden. Ein erneute Riss-Versiegelung resultiert in einem neuen Radiator.
Des Weiteren kann es zu einem delokalisierten Wiederaufriss des Gesteins kommen. Dabei bildet sich ein neuer Riss außerhalb der existierenden Struktur und es kommt zur Bildung einer neuen Mineralader im Nebengestein. Wenn sich viele delokalisierte Rissprozesse wiederholen entstehen dünne Aderbündel; falls es hingegen weitgehend zu lokalisiertem Aufreißen kommt sind vor allem dicke Mineraladern im Gestein sichtbar.
Bisher ist es noch nicht abschließend geklärt unter welchen Bedingungen die gezackten und gerade Korngrenzen genau entstehen beziehungsweise wie verschiedene Faktoren (z. B. Öffnungstrajektorien und Mineralzusammensetzungen) sich auf die resultierende Mikrostruktur auswirken.
In Abbildung 2.9 sind unterschiedliche Kristallstrukturen in einer quarzreichen Mikrostruktur aus der Nähe von Carrapateira (Portugal) dargestellt. Es sind sowohl dünne als auch dicke Mineraladern mit flachen und gezackten Korngrenzen erkennbar.

2.1.4 Auflösungsprozesse von Kristallen

Kristallauflösungsprozesse stellen das Gegenstück zum Kristallwachstum dar und treten auch in hydrothermalen Umgebungen auf. Im Gegensatz zur Ausfällung ist das Gestein dort einer untersättigten Lösung (abhängig von Druck, Temperatur, chemische Zusammensetzung) ausgesetzt und löst sich dadurch auf. Während des Auflösungsprozesses verändern sich die Eigenschaften der

Gesteinsstruktur, wie zum Beispiel Festigkeit, Porosität oder Permeabilität [21–23]. Neben der Kristallauflösung in hydrothermalen Umgebungen beziehungsweise in Anwendungsfeldern der angewandten Geologie (Geochemie: Lagerung von radioaktiven Abfall [24]; Geothermie [25]) finden Auflösungsprozesse auch in technischen Anwendungen statt, wie zum Beispiel in der Lebensmittelindustrie [127], in der Arzneimittelindustrie [128, 129] oder bei der Produktion von Halbleitern [130]. Bei der Auflösung werden auf atomarer Ebene (siehe Abschn. 2.1.1) Atome aus dem Kristallgitter losgelöst (Bindungen werden aufgebrochen) und diffundieren in das umgebende Fluid [41]. Dies wird auf der Mikroebene durch eine Veränderung der Kristallform sichtbar.
Die Kristallformen, die bei der Kristallauflösung entstehen, weisen im Allgemeinen keine Gleichgewichtsauflösungsform auf. Jedoch kann es unter gewissen Bedingungen zum Auftreten einer Gleichgewichtsform kommen [131]. In der theoretischen Arbeit von Lacmann et al. [132] wurde die Form während der Auflösung beschrieben. Die Auflösungsform ergibt sich durch das Abschneiden der Ecken der Gleichgewichtswachstumsform. Des Weiteren wurde in der Arbeit von Moore [133] erläutert, dass die Wachstumsfacetten von Mineralkristallen zu Eckpunkten der Auflösungsform werden und die Eckpunkte der Wachstumsform zu Kristallflächen der Auflösungsform werden. Der facettierte Gleichgewichtszustand, der während des Wachstums auftritt wird in dieser Arbeit als *Wachstumsform* (*growth form*) bezeichnet (Definition in [134]) und ist durch die langsam wachsenden Flächen gekennzeichnet [135, 136]. Im Gegensatz dazu wird im umgekehrten Prozess der Auflösung die Gleichgewichtsform (sofern vorhanden) in dieser Arbeit als *Auflösungsform* (*dissolution form*) bezeichnet. Diese Form wird von den am schnellsten auflösenden Flächen bestimmt (Abb. 2.1; [137]). Dieser Befund wurde auch in der Arbeit von Heimann [134] bestätigt. Darin wurde die Auflösung von β-Quarz (Quarzpolymorph) untersucht, wobei die dort beobachtete Auflösungsform aus den Flächen mit der schnellsten Auflösungsgeschwindigkeit besteht und mit diesen definiert wird.

2.1.4.1 Einflussfaktoren auf die Kristallauflösung

Die Auflösungsgeschwindigkeit und das Auftreten von Kristallflächen in unterschiedlichen organischen und anorganischen Mineralen kann von verschiedenen Parametern abhängen. Dabei können beispielsweise die chemische Zusammensetzung des Fluids (z. B. pH [138], das Vorliegen von Metallionen [139], unterschiedliche Schmelzen [134]), der dominierende Ablösemechanismus (reaktions- oder diffusionskontrolliert) oder die vorliegenden physikalischen Bedingungen (Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit [140]) das Auflösungsverhalten und die Geschwindigkeit der einzelnen Facetten beeinflussen. Das Quarzpolymorph α-Quarz (bei <573°C stabil) tritt sehr häufig in der oberen Erdkruste und an der Erdoberfläche auf [141, 142] und besitzt eine Vielzahl von unterschiedlichen Wachstums- und Auflösungsformen [110]. Der Auflösungsprozess von α-Quarz wurde aufgrund des häufigen Vorkommens ausführlich in experimentellen Arbeiten beschrieben [52, 143–159]. Zum Beispiel wurde der Sättigungszustand des Fluids [152, 157, 158], die vorliegende Temperatur [143, 150], das Vorliegen von Kationen und deren molare Konzentration (Salzeffekt) [147, 149, 153–155, 158], die vorliegende Kristallgröße [156], der pH-Wert [154] und unterschiedlich starke Kristalldefekte [146] untersucht. Dabei wurde unter anderem gezeigt, dass ein höherer pH-Wert, das Vorhandensein und die Art von Kationen und eine höhere Versetzungsdichte den Auflösungsprozess beschleunigen kann. Zudem steigt die Auflösungsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur und bei stärkeren Untersättigungen an.
Die meisten der oben aufgezählten Arbeiten geben Aufschlüsse über die Reaktionskinetik des Gesamtsystems auf Mikro- oder Makroebene und betrachten nicht das spezifische Verhalten von einzelnen Kristallflächen. In einigen der oben angegebenen Arbeiten wurde die Auflösungsraten von einzelnen Kristallfacetten von α-Quarz untersucht und bestimmt [52, 144, 145, 149, 152, 153, 159]. So wurden zum Beispiel die Auflösung der rhombohedralen Facetten [144], die Auflösung von rhombohedralen und prismatischen [149, 152, 153] und das Wachstum und die Auflösung von basalen,

prismatischen und rhombohedralen Flächen [159] beschrieben. Die Arbeiten von Liepman [145] und Ostapenko und Mitsyuk [159] zeigen, dass sich die Basalebene (*c*-Fläche) von α-Quarz am schnellsten auflöst. Zudem wurde in weiteren Arbeiten eine schnellere Auflösungsrate der rhombohedralen Flächen im Vergleich zu den prismatischen Flächen festgestellt, wobei dieses Verhalten in unterschiedlichen experimentellen Bedingungen aufgetreten ist [149, 152]. Diese Reihenfolge der Auflösungsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen ($c > rhomb. > prism.$) ist in Übereinstimmung mit den Laborexperimenten in Ostapenko und Mitsyuk [159].
In experimentellen Arbeiten mit β-Bernsteinsäure, welche in der Lebensmittel- und Chemieindustrie verwendet wird, wurde die Bildung von *S*-Facetten an den Kanten der Kristallwachstumsform (Absch. 2.1.1) beobachtet [160]. Zudem wurde auch in in Auflösungsexperimenten von β-Quarz [161] beobachtet, dass sowohl *S*- als auch *K*-Flächen sich je nach Zusammensetzung der Schmelze bilden (Abb. 9 in [134]).

2.1.4.2 Einfluss einer Fluidströmung auf die Auflösungsgeschwindigkeit

Neben den oben beschriebenen Parametern kann eine Fluidströmung die Auflösungsgeschwindigkeit von Mineralen beeinflussen. Dabei kann durch erhöhten konvektiven Abtransport der Reaktionsprodukte die Auflösung beschleunigt werden. Die Diffusionsgrenzschichttheorie kann zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und Strömungsgeschwindigkeit von diffusionskontrollierten Reaktionen verwendet werden. Beispielsweise wird sie bei Auflösungsreaktionen von kalziumhaltigen Mineralen (Alit [162], Gips [163, 164], Kalzit [165, 166]) eingesetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit nimmt von der Umgebungsströmung zur Kristalloberfläche ab und ist dort null (Haftbedingung). In der Schicht nahe der Kristalloberfläche mit geringeren Strömungsgeschwindigkeiten kann sich eine Diffusionsgrenzschicht (DBL: *diffusion boundary layer*) bilden. Dort verändert sich die Konzentration zwischen der Mineraloberfläche (Reaktionsprodukte

bilden sich) zur globalen Lösung (konstant untersättigt c_∞) [140, 163, 164]. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist in Opdyke et al. [164] mit der DBL in Zusammenhang gebracht: $\mathrm{v}_{\text{Aufl.}} = (D/\delta_{DBL})(c_s - c_\infty)$. Dabei ist D der Diffusionskoeffizient, c_s und c_∞ die Konzentration an der Oberfläche des Solids (s) und im Fluid und δ_{DBL} die Dicke der DBL. Als Lösung einer Differentialgleichung in einem planaren 2D-Fall (siehe [167]) ergibt sich für die Dicke der DBL zu

$$\delta_{DBL} = \left(\frac{2\pi}{0{,}244}\right)^{1/3} \nu_k^{1/6} \mathrm{v}_{\text{Str.}}^{-1/2} D^{1/3} x^{1/2}, \tag{2.1}$$

wobei ν_k die kinematische Viskosität, $\mathrm{v}_{\text{Str.}}$ die Strömungsgeschwindigkeit und x die Laufkoordinate der Oberfläche ist. Werden beide Beziehungen miteinander verbunden sieht man ein Quadratwurzel förmigen Zusammenhang der beiden Größen $\mathrm{v}_{\text{Aufl.}} \propto \sqrt{\mathrm{v}_{\text{Str.}}}$.
Alternativ kann die DBL-Dicke auch mit der hydrodynamischen Grenzschicht δ_h in Verbindung gebracht werden: $\delta_{DBL} = 0{,}6\ \delta_h/Sc^{1/3}$ [41, 140], wobei Sc die Schmidtzahl ist. In einer ebenen Platte ist $\delta_h = 5{,}0\sqrt{\nu_k x/\mathrm{v}_\infty}$ [168] mit der Außenströmungsgeschwindigkeit v_∞. Die Kombination der beiden Gleichungen zeigt wieder einen Quadratwurzel förmigen Zusammenhang der Auflösungsgeschwindigkeit zur Strömungsgeschwindigkeit.

2.2 Numerische Modellierung der Prozesse

Neben den vorgestellten experimentellen Arbeiten in den vorherigen Abschnitten (z. B. Dünnschliffanalyse, Strömungsexperiment im Labor) haben sich in den vergangenen Jahrzehnten numerische Modellierungsverfahren für die Beschreibung und Untersuchung von geologischen Prozessen etabliert. Im Gegensatz zu herkömmlichen experimentellen Untersuchungen bieten numerische Modelle den Vorteil, Prozesse untersuchen zu können, die über einen langen Zeitraum ablaufen (geologische Zeitskala) oder im Labor nur sehr schwierig oder gar nicht durchführbar sind. Da experimentelle Arbeiten schwierig in

der Durchführung sein können und bei hoher Anzahl unterschiedlicher Versuche kostenintensiv sind, werden numerischen Verfahren eingesetzt, die einige dieser Nachteile umgehen.
Sowohl die Ausfällung in offenen Rissen [16, 80, 169], die Auflösung von Mineralen [170], als auch die Rissbildung [171] wurde bereits auf makroskopischer Ebene modelliert, wobei teilweise empirische beziehungsweise chemische Reaktionsgleichungen in die verwendeten Modelle eingeflossen sind. Zudem sind Modellierungsprogramme für die Berechnung von aquatischen geochemischen Reaktionen verbreitet (z. B. PHREEQC [38]). Diese Methoden werden weitgehend auf größeren Längenskalen angewandt und lösen nicht die explizite Entwicklung der Kornstruktur auf.
Auf atomarer Längenskala werden atomistischen Simulationen und Monte-Carlo Methodiken für die Beschreibung von zum Beispiel Kristallauflösungsprozessen verwendet [172–175]

In den folgenden Abschnitten wird der Fokus des Literaturüberblicks weitgehend auf Arbeiten gerichtet, die die Kornskala auflösen und die Mikrostrukturentwicklung abbilden. Da in dieser Arbeit weitgehend die Phasenfeldmethode für die Modellierung der betrachteten Prozesse verwendet wird werden im folgenden Abschnitt Arbeiten zur Phasenfeldmethode und andere simulative Ansätze getrennt vorgestellt.
Die Phasenfeldmethode wird in vielen Bereichen der Materialwissenschaft für die Modellierung der Entwicklung von Mikrostrukturen verwendet. Dabei wird ein mathematisches Modell verwendet, das die Grenzfläche zwischen zwei (oder mehreren) Gebieten (z. B. Körner, Flüssigkeit) als einen diffusen Übergang beschreibt [176–178]. Die hier gezeigten Phasenfeldmodelle basieren dabei auf der lokalen Minimierung eines Energiefunktionals. Die verwendete Methodik mit einer diffusen Grenzfläche ermöglicht es, Prozesse mit sich bewegender Grenzfläche vergleichsweise einfach abzubilden, ohne dass eine explizite rechenaufwendige Grenzflächenverfolgung oder ein Remeshing durchgeführt werden muss. Als etabliertes Werkzeug in der Materialwissenschaft wird die Phasenfeldmethode zum Beispiel für die Abbildung von Phasenübergangsprozessen (z. B. Erstarrung, Kristallwachstum) mit mehreren

Komponenten und Phasen verwendet. Eine Übersicht dazu liefern zum Beispiel die Review-Artikel [179–181]. Eine ausführlichere Beschreibung der Phasenfeldmethode und der verwendeten Phasenfeldmodelle ist in Kapitel 3 gegeben.

2.2.1 Modellierung von Kristallwachstumsprozessen in hydrothermalen Umgebungen

Kristallwachstum mit scharfer Grenzflächenmodellierung

Aufgrund ihrer Einfachheit wurden geometrische Projektionsverfahren als eine der ersten Methoden zur Modellierung von Kornwachstumsprozessen verwendet [36, 182]. So wurde in Urai et al. [36] ein kinematisches Modell vorgestellt und damit der Einfluss von unterschiedlicher Rauheit der Bruchflächen in antitaxialen Mineraladern untersucht, wobei dabei ein isotropes Wachstumsmodell verwendet wird. Die Modellierung von antitaxialen Adern bietet den Vorteil, dass sich ein neuer Riss immer an der Grenze von Mineralader zu Nebengestein bildet, da diese eine schwache Kohäsion hat. Zudem muss das Kristallwachstum nur gegen eine inerte Wand modelliert werden und nicht gegen eine dynamisch bewegende Kristallfront (von der anderen Risswand). Trotz der Einfachheit der Modellierung wurde die Entstehung von Radiatoren in Mineraladern mit einer schrägen Öffnungstrajektorie beschrieben.
In einer weiteren Arbeit von Becker et al. [98] wurde die Entstehung von gezackten Korngrenzen in bi-mineralischen Quarzadern durch eine unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit der beiden vorliegenden Mineralen mit der Projektionsmethode diskutiert.

Aufbauend auf den Arbeiten von Urai et al. [36] wurden weitere Simulationsmethoden entwickelt, die mit einer scharfen Grenzfläche arbeiten und diese explizit verfolgen (front-tracking). Diese Methodik wird beispielsweise in den Programmen *Fringe Growth* [183], *Vein Growth* [99, 125] und *FACET* [184]

für die Modellierung von Kristallisationsvorgängen in geologischen Umgebungen verwendet. Diese Methoden zeigen eine gute Übereinstimmung mit natürlichen Adern und können verschiedene Kristallformen abbilden.
Mit *Vein Growth* [99, 125] wurde der Einfluss der Öffnungstrajektorie auf die Kristallstruktur in antitaxialen Mineraladern untersucht, wobei sowohl isotrope als auch anisotrope Kristallformen verwendet wurden. Zudem wurde gezeigt unter welchen Bedingungen die Kristalle der Öffnungstrajektorie folgen. Die Arbeit von Nollet et al. [100] erweitert die Studien in antitaxialen Strukturen und zeigt darin zudem den Übergang von kristallographisch rauen Flächen (Form der Kristalle, wenn sie sich bei Rissöffnung von inerter Bruchfläche lösen) zu facettierten Kristallwachstum (in offenem Riss) und wieder zurück (wieder an inerte Bruchfläche anwachsen). Dabei wurden die beiden Programme *Vein Growth* und *FACET* kombiniert.
Die vorgestellten Ergebnisse sind bis jetzt auf 2D-Studien beschränkt, da eine dreidimensionale Modellierung nicht trivial umsetzbar und schnell rechenintensiv wird.

Des Weiteren wurde für Modellierung von Kristallwachstumsprozessen von Lander et al. [37] das Zelluläre Automaten Programm *Prism2D* entwickelt. Dieses wurde sowohl für Quarz [37, 90] als auch Dolomit [185] verwendet, um die Versiegelung in offenen Rissen zu untersuchen. Das Modell ermöglicht dabei die Einbeziehung eines schnelleren Wachstums von rauen Kristallflächen und einem Abfall der Wachstumsgeschwindigkeit, sobald die facettierte (euhedrale) Form erreicht ist, was mit den Vorhersagen der Periodic Bond Chain Theorie [49] übereinstimmt (Abschn. 2.1.1). Den Abfall der Wachstumsgeschwindigkeit wurde in den Laborexperimenten von Quarzwachstum in Lander et al. [37] bestimmt und mit dem Modell kalibriert. Darin wurde ein Faktor zwischen rauem und euhedralen Wachstum von 20 beobachtet.
Zudem wurde in Lander et al. [37] der Effekt von Nukleationsdiskontinuitäten in Laborexperimenten gezeigt, wobei dort Kristallwachstum von verschieden stark beschichteten Kristallen (mit einem Drahtgitter) untersucht wurde. Die Erkenntnisse der Laborexperimente wurden in numerischen Studien nachgebildet und genauer untersucht. In der Arbeit von Lander und Laubach [90] wird

auch die Software *Prism2D* verwendet. Diese Arbeit zeigt unter anderem die Bildung von Quarzkristallbrücken in offenen Rissen und den Einfluss von einer normalen und schrägen Öffnungstrajektorie auf die entstehende Mikrostruktur. Bisher sind ist die Modellierung von Prism2D aufgrund einer höheren Komplexität durch eine Erweiterung ins dreidimensionale auf zweidimensionale Mikrostrukturen beschränkt.

Phasenfeldmethode bei Kristallwachstum in offenen Rissen und Reservoiren

In den letzten Jahren wurde die Phasenfeldmethode für die Modellierung von Kristallwachstumsprozessen in offenen Rissen in hydrothermalen Umgebungen oder für die Zementation von Untergrundreservoiren verwendet [186–189]. Die Methodik ermöglicht die Modellierung von unterschiedlichen Mineralen, wie beispielsweise Kalialaun [101], Quarz [187, 188, 190] oder Kalzit [35, 108, 124] sowohl in zwei- als auch dreidimensionalen Gebieten.

Eine der ersten Arbeiten der Phasenfeldmodellierung von Kristallwachstumsprozessen in offenen Rissen wurde von Hubert et al. [186] präsentiert. Dabei wurde eine glatte Anisotropiefunktion in der Grenzflächenenergiedichte für facettiertes Kornwachstum in offenen Spalten verwendet. Allerdings konnte damit keine glatte Kristallfläche mit scharfen Eckpunkten wie in natürlichen Strukturen vorkommend simuliert werden. Des Weiteren wurde ein Temperaturgradient innerhalb der Flüssigphase verwendet und die Evolutionsgleichung mit einer Konzentrationsgleichung gekoppelt (Konzentrationsgradient an der Wachstumsfront). Diese vorgeschlagene Modellierung gleicht eher einem Erstarrungsprozess (z. B. Metalllegierung) und nicht zwangsläufig einem Ausfällungsprozess, der auf Mikrostrukturebene unter einigermaßen isothermen Bedingungen mit geringem Konzentrationsgradient stattfindet.
Darauf folgende Arbeiten [101, 102] verwenden eine facettierte Anisotropiefunktion der Grenzflächenenergie (siehe [191]). Damit konnten frühere Arbeiten [36, 99, 100] in antitaxialen Mineraladern in 2D und 3D erweitert werden,

wobei der Einfluss auf die Mikrostruktur von unterschiedlicher Rauheit der Bruchflächen und verschiedene Öffnungsinkremente, -geschwindigkeiten, und -trajektorien untersucht wurde.
Im Gegensatz zu antitaxialen Strukturen hat die Simulation von syntaxialen und ataxialen Mineraladern zwei zusätzliche Probleme. Da der zusammengewachsene Riss stärker oder schwächer wie das Umgebungsgestein sein kann, bildet sich ein neuer Riss entweder innerhalb der Mineralader oder an einer anderen Stelle (lokalisierter oder delokalisierter Riss). Zudem muss das Kristallwachstum von zwei Wachstumsfronten modelliert werden, wobei diese beiden Flächen sich dynamisch bewegen und schlussendlich treffen (im Gegensatz zur inerten Fläche bei antitaxialen Adern).
In Ankit et al. [187] wurde das gleiche Phasenfeldmodell wie in Ankit et al. [101] verwendet. In dieser Arbeit wurden ataxiale und syntaxiale Strukturen der Multi-Riss-Versiegelung in 2D und 3D modelliert, wobei sowohl gerade als auch schräge Rissöffnungen untersucht wurden. Dort wurde das Kristallwachstum explizit mit der Phasenfeldmethode modelliert und für die Rissbildung wurde ein geometrisch künstlich erstellter Riss eingesetzt. Dasselbe Modell wurde auch in Prajapati et al. [108] für die Untersuchung von syntaxialen Kalzitadern mit variierender Öffnungsgeschwindigkeit verwendet. Darin wurde unter anderem gezeigt, dass sich faserige Kristalle bei langsamer Rissöffnung und elongiert-blockige Kristalle bei schneller Rissöffnung bilden. Eine Kalibrierung der Phasenfeldmodellparameter mit Quarzwachstumsexperimenten [117] wurde in Wendler et al. [188] gezeigt. In dieser Arbeit wurde die Versiegelung von syntaxialen Quarzadern modelliert, wobei unterschiedliche Quarzformen verwendet wurden. Es wurde sowohl eine Anisotropiefunktion der kinetischen Mobilität als auch der Grenzflächenenergiedichte verwendet, wobei mit der Anpassung der kinetischen Anisotropiefunktion ein Abfall der Wachstumsrate von rauen zu euhedralen Flächen ermöglicht wurde [37, 49]. Zudem wurde die Interpolationsmethodik der kinetischen Mobilität in Mehrphasengebieten (Fest-Fest-Flüssig) angepasst, um *Pinning*-Effekte an Mehrphasenpunkten zu reduzieren. Dieser Ansatz zeigt eine gute Anwendbarkeit bei Kornstrukturen, bei denen die Festphasen ähnliche Wachstumsgeschwindigkeiten haben.

In Spruženiece et al. [35] wurden syntaxiale Kalizitadern experimentell untersucht und modelliert, die nur einmalig brechen und versiegeln. Dabei wurde sowohl in Laborexperimenten als auch in den Phasenfeldsimulationen gezeigt, dass Kristallwachstum auf verschiedenen Bruchflächen (inter-, transgranular) unterschiedlich schnell verläuft und zu weit-blockigen Kristallen führt. In dieser Arbeit wurde die Anisotropieformulierung der kinetischen Mobilität von Wendler et al. [188] und die Evolutionsgleichung von Steinbach [192] verwendet, um die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der Kalzitkristalle abzubilden.

2.2.2 Modellierung von Auflösungsprozessen

Überblick über verschiedene numerische Verfahren

Neben der experimentellen Untersuchung von Auflösungsprozessen (siehe Abschn. 2.1.4) wurden insbesondere in den vergangenen Jahren numerische Verfahren zum besseren Verständnis des Mineralauflösungsprozesses eingesetzt.
Es wurden dazu verschiedene numerische Methoden für die Untersuchung von Auflösungsprozessen in verschiedenen Mineralen verwendet. Beispielsweise wurde die *Metadynamics* Methodik für die Auflösung von Barit [193] oder die *Monte Carlo* Methode für Quarz- [174] und Feldspatauflösung [194] verwendet. Diese beiden Methoden werden auf atomarer Längenskala angewendet und modellieren Atome mit einzelnen Kugeln, die durch Anziehungs- und Abstoßungskräfte interagieren. Dies hat den Vorteil, dass die Atomebene und die molekularen Prozesse aufgelöst werden können. Dementsprechend kann nur ein vergleichsweise kleiner Bereich (Nanometer Bereich) simuliert werden.
Andere rechnergestützte Verfahren werden auf größeren Längenskalen wie der Mikroebene angewandt. Dazu gehört beispielsweise die *Level-set* Methode [195], die für die Simulation von Kristallausfällung und -auflösung in porösen Medien angewendet wurde [196, 197]. Zudem wurde in Snyder et

al. [137, 198] ein *ab initio* Ansatz vorgestellt. Diese Methodik verwendet unter anderem virtuelle Flächen, die neben den bereits vorhandenen Facetten (*real planes*) auch Facetten in den Auflösungsprozess einbezieht, die während des Wachstums und der Auflösung auftreten können (*virtual planes*). Dabei wird die Entwicklung jeder einzelnen realen und virtuellen Flächen mit der Lösung einer Differentialgleichung beschrieben, die das Auftreten einer Fläche bestimmt. Dies ermöglicht eine präzise Nachstellung von Auflösungsexperimenten von Bernsteinsäurekristallen (Abb. 2.10).

Eine weitere Methodik ist der *Dynamic Mesh* Ansatz, der für die Auflösungs-

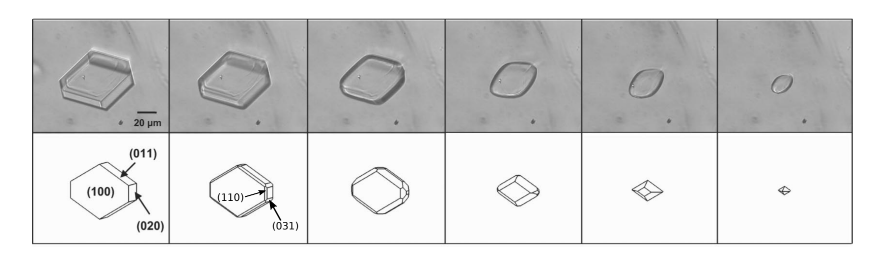


Abbildung 2.10: Auflösung von β-Bernsteinsäure. Zeitlicher Verlauf eines Laborexperiments (oben) mit den dazugehörigen Vorhersagen des ab-initio Modells von Snyder und Doherty [137] (unten) (Abbildung mit Genehmigung aus [137] adaptiert. Copyright 2008 American Chemical Society).

modellierung von Kalzitkristallen verwendet wurde [139]. In dieser Studie wurden unter anderem die dominanten Prozesse, die das Auflösungsverhalten und deren Geschwindigkeit bestimmen untersucht (z. B. Metallionen).
Eine ausführliche Analyse verschiedener Verfahren und ein direkter Vergleich in Benchmarktests sind im Review Artikel von Molins et al. [199] gegeben.

Phasenfeldmodellierung von Auflösungsprozessen

Neben der Modellierung von Kornwachstumsprozessen hat sich die Phasenfeldmethode auch bei der Modellierung von mineralischen Auflösungsprozessen in den letzten Jahren etabliert [197, 200, 201]. Die Auflösung wurde dazu

zum Beispiel in einer [200] oder zwei Dimensionen [201, 202] simuliert, wobei der Auflösungsprozess dabei mit einer Konzentrationsgleichung gekoppelt wurde. In diesen Arbeiten wurden noch keine kristallographischen Anisotropien einbezogen, die für die Beschreibung von facettierter Kristallauflösung notwendig sind.

2.2.3 Modellierung der Rissausbreitung

Überblick über verschiedene Modellierungsverfahren

Die Rissbildung und -ausbreitung in geologischen Materialien und porösen Medien wurde in der Vergangenheit mit verschiedenen numerischen Methoden computergestützt untersucht. Dabei wurde unter anderem die *Boundary Element Methode* (BEM) [203–205], *Peridynamics* [206, 207], *Extended Finite Element Methode* (XFEM) [208, 209] oder *Diskrete Elemete Methode* (DEM) [39, 82, 210] verwendet.
Bei der BEM wird nur die Randfläche eines Gebietes für die Lösung einer partiellen Differentialgleichung diskretisiert. Dies bietet den Vorteil, dass einfache isotrope und homogene Strukturen bei hoher Genauigkeit und geringer Rechenzeit abgebildet werden können. Mit der BEM wurde beispielsweise die Bildung von hydraulisch induzierten Rissen in bereits vorliegenden Rissnetzwerken in zweidimensionalen Gebieten untersucht [203]. Eine Erweiterung der BEM in dreidimensionale Rissnetzwerke wurde in Wu und Olsen [204] und McClure et al. [205] gezeigt. Diese Methodik weist zwar schnellere Rechenzeiten wie die anderen Methoden auf. Da bei dieser Methode nur die Ränder diskretisiert werden kommt es bei heterogenen und anisotropen Materialien jedoch zu Problemen.
Die Peridynamics-Methode ist eine auf der Kontinuumsmechanik basierenden Methodik. Die Kräfte, die an einzelnen materiellen Punkte angreifen, werden über einen finiten Horizont (Nachbarzellen) integriert. Innerhalb des Horizonts sind die materiellen Punkte mit elastischen Bindungen mit den anderen Zellen

verbunden. Diese Bindungen können durch mechanische Belastung gebrochen werden, was als Schädigung interpretiert wird. Die Peridynamics-Methode wurde für die Untersuchung von dynamischer Rissverzweigung in spröden Materialien verwendet [206]. Zudem wurde in Ouchi et al. [207] die Methodik mit Fluidströmungen gekoppelt, um die hydraulisch induzierte Rissausbreitung in porösen Medien zu untersuchen.
Die XFEM ist eine Erweiterung der Finiten Elemente Methode (FEM), wobei die Ansatzfunktion in den geschädigten Regionen (Riss tritt auf) abgeändert wird. Diese Methodik wurde beispielsweise in Wang et al. [209] für die Untersuchung von hydraulisch induzierten Rissen in Rissnetzwerken verwendet.
Die Diskrete Elemente Methode verwendet sphärische Elemente im Simulationsgebiet. Die einzelnen Partikel können unterschiedlich groß sein und interagieren mit ihren Nachbarpartikeln, mit denen sie eine Elementbindung haben. Bei hinreichend großer Belastung bricht eine Bindung, was den Rissfortschritt beschreibt. Mit dieser Methodik kann neben reiner Rissbildung auch für die Modellierung der Riss-Versiegelung verwendet werden [39, 82, 210]. Dabei wurde ein offener Riss mit neuem Mineral gefüllt, das unterschiedliche Materialeigenschaften wie das Nebengestein hat. Somit konnten Aussagen zum Risspfad beim Vorliegen von unterschiedlich starken Mineraladern im Gestein gemacht werden, wobei eine starke Ader zum Riss im Nebengestein führt und eine schwache Ader bevorzugt wieder aufreißt. Aufgrund ihrer hohen Rechenzeitkosten kann die DEM nicht ohne weiteres auf großskalige polykristalline Gebiete angewendet werden.
Eine ausführliche Darstellung verschiedener Methoden für die Rissausbreitung mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen ist zum Beispiel in Mohammadnejad et al. [211] gegeben.

Phasenfeldmodellierung von Rissausbreitungsprozessen

Die im vorherigen Abschnitt genannten Methoden zur Modellierung der Rissbildung beschreiben die Rissfläche als scharfe Grenzfläche im Material und

verwenden eine explizite Nachverfolgung der Diskontinuität. Diese Methodik (einschließlich der numerischen Implementierung) wird bei komplexen Rissgeometrien, wie Rissverzweigung oder -anhilierung und in 3D kompliziert und rechenaufwändig. Die Phasenfeldmethode hat sich in der Rissausbreitung als etablierte Methodik in den letzten Jahren bewährt [212–217]. Im Gegensatz zu den Methoden mit scharfen Grenzflächen wird bei der Phasenfeldmethode der Riss als diffuse Grenzfläche repräsentiert, wobei der Phasenfeldparameter kontinuierlich über die Grenzflächenbreite von null (voll intakt) zu eins (voll gebrochen) zunimmt. Die Zwischenstadien werden als partiell gebrochene Zustände interpretiert, was zum Beispiel als Bildung von Mikroporen oder -rissen interpretiert werden kann. Des Weiteren wird kein explizites Grenzflächen-tracking Verfahren benötigt, was die Methodik zu einem effizienten Verfahren zur Beschreibung geometrisch komplexer Rissbildungsprozesse macht.
Für die Beschreibung von Rissausbreitungsprozessen wurden historisch zwei verschiedene Ansätze verwendet, wobei der erste Ansatz auf der Ginzburg-Landau Umwandlungstheorie basiert [218]. Dieser Ansatz wird als physikalisches Modell bezeichnet und verwendet ein Doppelmuldenpotentialterm im Energiefunktional. Der Riss breitet sich aus, wenn die lokale Krümmung (an der Rissspitze) durch die mechanisch treibenden Kräfte überwunden wird. Der zweite Ansatz basiert auf der Griffith'schen Theorie [55] und wird als mechanischer Ansatz bezeichnet. Bei diesem Ansatz wird ein Einmuldenpotentialterm verwendet, was im Vergleich zum physikalischen Modell zu einer schmaleren Rissspitze führt. Zudem wird die Abbildung des Griffith'schen Kriteriums zur Rissausbreitung ermöglicht und der Riss breitet sich aus, wenn der Risswiderstand durch die mechanisch treibenden Kräfte überschritten wird. Des Weiteren verwenden beide Ansätze verschiedene Interpolationsfunktionen. Für eine Beschreibung und ein Vergleich der beiden Ansätze wird zum Beispiel auf die Arbeit von Schneider [219] verwiesen.
Eine der ersten Arbeiten zur Phasenfeldrissausbreitung stammen von Francfort und Marigo [212] und von Bourdin et al. [213]. In Francfort und Marigo [212] wurde basierend auf dem Griffith'schen Kriterium ein Energiefunktional minimiert. Dieses Konzept wurde später von Bourdin et al. [213] durch die Einführung eines Einmuldenpotentials adaptiert, um den Risswiderstand in der

Grenzregion regularisiert abzubilden. Eine Erweiterung dieses Prozesses mit Einbeziehung thermodynamischer Aspekte wurde in Miehe et al. [214] vorgestellt. Die Rissausbreitung in heterogenen Materialien wurde in Spatschek et al. [220] initiiert und später auf Mehrphasengebiete erweitert [221–223]. Dabei wurde der Einfluss auf den Risspfad von unterschiedlichen Risszähigkeiten in verschiedenen Kristallen und entlang der Korngrenzen gezeigt.
Des Weiteren wurden Anisotropien in spröden Mehrphasengebieten mit der Phasenfeldmethode untersucht [224–227]. Die Rissmodellierung wurde zusätzlich mit einer Strömungssimulation gekoppelt, um hydraulische Rissausbreitung in porösen Umgebungen zu modellieren [228–231].
Die Phasenfeldmethodik weist eine Empfindlichkeit der Lösung bezüglich des gewählten Längenskalaparameter auf. Dazu gibt es beispielsweise Lösungsvorschläge, die die Längenskala als einen Materialparameter ansehen und dementsprechend setzen. Zudem gibt es Techniken, die eine Unabhängigkeit des Längenskalaparameters gewährleisten [232–234].

3 Methoden

In diesem Kapitel werden die Methoden und Modelle zur Beschreibung der Bruchbildungs-, Kristallwachstums- und Kristallauflösungsprozesse auf Kornskala vorgestellt. Dazu wird weitgehend die Phasenfeldmethode verwendet, weshalb zuerst in Abschnitt 3.1 die Grundideen der Phasenfeldmethode diskutiert werden. Danach wird in Abschnitt 3.2 das Phasenfeldmodell für die Kristallwachstumsprozessen in offenen Rissen vorgestellt. Dabei wird auch auf die verwendeten Anisotropien der Oberflächenenergie und der Mobilität eingegangen, mit denen ein facettiertes Kristallwachstum abgebildet werden kann. Zudem werden in dieser Arbeit partiell versiegelte Strukturen in repräsentativen Zwischenstadien durch eine Strömungsanalyse untersucht. Diese Vorgehensweise wird in Abschnitt 3.3 beschrieben. Anschließend wird in Abschnitt 3.4 die Modellierung der Rissausbreitung präsentiert, wobei dort durch die Anisotropie des Risswiderstandes eine Vorzugsausbreitungsrichtung der Bruchbildung ermöglicht wird. Abschließend wird in Abschnitt 3.5 das Phasenfeldmodell für die facettierte Kristallauflösung gezeigt. Darin wird beschrieben, wie die Wahl der Parameter der anisotropen Oberflächenenergie und Mobilität erfolgt, um den einzelnen Kristallflächen eine spezifischen Auflösungsgeschwindigkeit zuzuweisen. Zudem wird dort aufgezeigt, wie sich die kinetische Mobilität mit einer Strömungsgeschwindigkeit koppeln lässt, um eine erhöhte Auflösungsgeschwindigkeit bei vorliegender Fluidströmung zu modellieren.

3.1 Die Phasenfeldmethode

Die Phasenfeldmethode wird in vielen materialwissenschaftlichen Bereichen für die Modellierung der Mikrostrukturentwicklung eingesetzt. Damit ist eine Beschreibung von Phasenübergangsprozesse, wie zum Beispiel Erstarrung, Polymerisation, Benetzung von Oberflächen oder Festphasenumwandlung vergleichsweise einfach möglich.
Die grundlegende Idee der Phasenfeldmethode ist es den Übergangsbereich zwischen zwei (oder mehreren) Phasen mit einer diffusen Region zu beschreiben, wobei dieses Konzept diffuser Grenzregionen schon vor über hundert Jahren diskutiert wurde [235] und auch ähnlich zur Diffusionsgrenzschichttheorie ist. Die zeitliche und räumliche Veränderung der Grenzflächen zwischen den einzelnen Phasen beruht auf der Minimierung (Energie) oder Maximierung (Entropie) einer Zustandsgröße, wobei diese in ihre Oberflächen- und volumetrischen Anteile aufgeteilt wird. Die Zustandsgröße kann von unterschiedlichen physikalischen Feldern, wie beispielsweise Konzentration, Temperatur, mechanischen Feldern oder elektro-magnetischen Feldern abhängen. Damit wird eine Kopplung der Grenzflächenbewegung mit weiteren physikalischen Effekten durch zusätzliche Lösung dieser Fälle möglich.
In der Natur liegt eine diffuse Grenzregion oft auf Nanoebene vor, jedoch kann diese Längenskala sobald größere Längenskalen betrachtet werden (z. B. im Mikrometerbereich) oft aus Gründen der Rechenzeit nicht aufgelöst werden. Auf dieser Idee der diffusen Grenzregion aufbauend wird die auf mesoskopischer Skala scharfe Grenzfläche in der Phasenfeldmethode regularisiert als diffuse Grenzregion auf der größeren Längenskala beschrieben. Die regularisierte Zustandsgröße ist im sogenannten Ginzburg-Landau Funktional [218] dargestellt, wobei dort die Oberflächenterme mit einer Potential- und Gradientenenergiedichte angegeben sind und die diffuse Grenzflächenregion beschreiben. Die zeitliche und räumliche Entwicklung der einzelnen Phasen kann sowohl mit dem Ansatz von Cahn-Hilliard [236] für Erhaltungsgrößen (z. B. Konzentration) als auch für nicht erhaltende Größen (z. B. Phasenanteil) mit

dem Ansatz von Allen-Cahn [237] beschrieben werden. Dabei basiert die Entwicklungsgleichung (partielle Differentialgleichung) der einzelnen Phasen auf der Variationsableitung des Funktionals, um die Zustandsgröße zu minimieren (Energie) oder maximieren (Entropie).

In den folgenden Kapitel werden die Phasenfeldmodelle für Versiegelungsprozesse, Rissausbreitung in Kristallen und für die facettierte Kristallauflösung präsentiert. Eine ausführliche Beschreibung der Motivation, Grundlagen und Anwendungen der Phasenfeldmethode ist beispielsweise in den Review-Artikeln [179–181] zu finden.

3.2 Phasenfeldmodell für das Kristallwachstum in offenen Rissen

Für die Simulation von Kornwachstumsprozessen in offenen Rissen wird ein Multiphasenfeldmodell verwendet. Damit kann die Entstehung von unterschiedlichen Mineraladertypen besser verstanden werden. Das hier vorgestellte Modell basiert dabei grundsätzlich auf der Arbeit von Nestler et al. [191]. Für eine weiterführende Beschreibung des Models wird zusätzlich auf bisherige Arbeiten zu Ausfällungsprozessen verwiesen [187, 188, 190].
In dieser Arbeit kennzeichnen fett dargestellte Symbole vektorwertige Parameter oder Tupel und normal (nicht-fette) Symbole stellen skalar wertige Parameter dar. Es wird ein Gebiet Ω betrachtet in dem N skalar wertige Phasenfeldparameter $\phi_\alpha(\boldsymbol{x},t)$ enthalten sind. Diese Ordnungsparameter sind zur besseren Darstellung in dem Phasenfeldtupel $\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t) = [\phi_1(\boldsymbol{x},t),\ldots,\phi_N(\boldsymbol{x},t)]$ zusammengefasst. Mit $\nabla\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t)$ wird der Gradient von $\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t)$ bezeichnet: $\nabla\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t) = [\nabla\phi_1(\boldsymbol{x},t),\nabla\phi_2(\boldsymbol{x},t),\ldots,\nabla\phi_{N-1}(\boldsymbol{x},t),\nabla\phi_N(\boldsymbol{x},t)]$. Die Präsenz eines Minerals oder einer Flüssigphase an einem Punkt $\boldsymbol{x}$ im betrachteten Gebiet und zu einem Zeitpunkt t wird durch den Ordnungsparameter $\phi_\alpha(\boldsymbol{x},t) \in [0,1]$ dargestellt, wobei der Phasenfeldwert den Volumenanteil kennzeichnet. Dabei

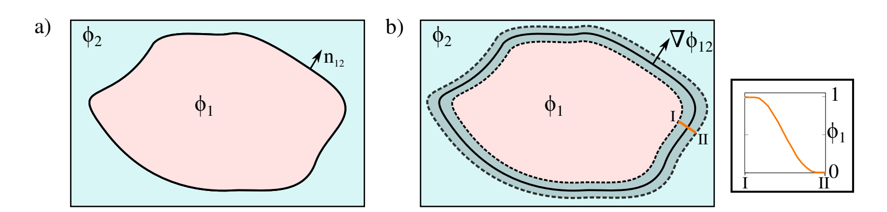


Abbildung 3.1: Zweiphasiges Gebiet mit ϕ_1 und ϕ_2. a) Scharfe Grenzfläche zwischen den beiden Phasen mit dem Normalvektor n_{12}. b) Diffuse Grenzfläche zwischen den beiden Phasen.

ist in jeden Punkt die Summenbedingung $\sum_{\alpha}^{N} \phi_\alpha = 1$ gewährleistet. Im Gegensatz zu Modellierungsmethoden mit scharfen Grenzflächen liegt bei der Phasenfeldmethode eine diffuse Grenzfläche vor, die den Übergang zwischen mehreren Phasen abbildet (Abb. 3.1). Dabei wird der Ordnungsparameter ϕ_α kontinuierlich kleiner über die diffuse Grenzfläche, also von eins (vollständig vorhanden) zu null (nicht mehr vorhanden).

Die hier verwendete Phasenfeldmodellierung basiert auf der lokalen Minimierung der freien Energie. Dabei wird die Evolutionsgleichung der einzelnen Phasen ϕ_α durch die Variationsableitung des Energiefunktionals bestimmt und ist in dieser Arbeit mit

$$\begin{aligned}\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} = -\frac{1}{N\varepsilon} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N} \Bigg[M_{\alpha\beta}(\hat{\boldsymbol{n}}) \Bigg(& \frac{\delta \mathscr{F}_{\text{intf}}}{\delta \phi_\alpha} - \frac{\delta \mathscr{F}_{\text{intf}}}{\delta \phi_\beta} \\ & - \frac{8\sqrt{\phi_\alpha \phi_\beta}}{\pi} \left(\frac{\delta \mathscr{F}_{\text{bulk}}}{\delta \phi_\beta} - \frac{\delta \mathscr{F}_{\text{bulk}}}{\delta \phi_\alpha} \right) \Bigg) \Bigg] \end{aligned} \tag{3.1}$$

gegeben, wobei ε der Längenskalaparameter, $M_{\alpha\beta}$ die Mobilität zwischen der $\alpha - \beta$ Grenzfläche, $\mathscr{F}_{\text{intf}}$ und $\mathscr{F}_{\text{bulk}}$ die freie Energie der volumetrischen und Grenzflächenanteile (*interface*) und $\delta \mathscr{F}_{\ldots}/\delta(\cdot)$ die Variationsableitung bezeichnet. Dieser Ansatz basiert auf der Arbeit von Steinbach [192]. Es kann gezeigt werden, dass der zweite Term $8\sqrt{\phi_s \phi_l}/\pi(\cdots)$ aus der Herleitung der Evolutionsgleichung aus der Gibbs-Thomson Gleichung stammt, die die Bewegung einer scharfen Grenzfläche in Normalrichtung beschreibt. Somit wird

die korrekte Grenzflächenkinetik bei Verwendung des Multihindernispotentials (siehe Gl. (3.3)) gewährleistet. Eine Herleitung und Diskussion dieses Terms ist in Steinbach [192] oder Schoof [238] gegeben.

Das freie Energiefunktional ist durch

$$\mathscr{F}(\boldsymbol{\phi},\nabla\boldsymbol{\phi}) = \int_{\Omega} \left[\varepsilon a(\boldsymbol{\phi},\nabla\boldsymbol{\phi}) + \frac{1}{\varepsilon}\omega(\boldsymbol{\phi}) + f_{\text{bulk}}(\boldsymbol{\phi})\right] \mathrm{d}\Omega = \mathscr{F}_{\text{intf}} + \mathscr{F}_{\text{bulk}} \quad (3.2)$$

gegeben und enthält die Ausdrücke für die Gradientenenergiedichte $\varepsilon a(\boldsymbol{\phi},\nabla\boldsymbol{\phi})$, Potentialenergiedichte $w(\boldsymbol{\phi})/\varepsilon$ und die volumetrische (*bulk*) Energiedichte $f_{\text{bulk}}(\boldsymbol{\phi})$. Dabei repräsentieren die ersten beiden Terme den Beitrag der Grenzflächenenergiedichte f_{intf} und stellen das Grenzflächenprofil her, wohingegen der dritte Term die Grenzfläche verschiebt (Energieminimierung).
In dieser Arbeit wird ein Multihindernispotential verwendet, das durch folgenden Ausdruck gegeben ist

$$\frac{1}{\varepsilon}w(\boldsymbol{\phi}) = \begin{cases} \frac{16}{\varepsilon\pi^2}\sum\limits_{\alpha<\beta}^{N}\gamma_{\alpha\beta}\phi_\alpha\phi_\beta + \frac{1}{\varepsilon}\sum\limits_{\alpha<\beta<\delta}^{N}\gamma_{\alpha\beta\delta}\phi_\alpha\phi_\beta\phi_\delta, & \text{falls } \boldsymbol{\phi}\in\mathscr{G} \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.3)$$

Dabei ist $\mathscr{G} = \{\boldsymbol{\phi} | \sum_\alpha \phi_\alpha = 1, \text{und } \phi_\alpha \geq 0\}$ der Gibbs Simplex, der die Einhaltung der Summationsbedingung gewährleistet. Der zweite Term dient der Vermeidung von nicht physikalischen Drittphasen in binären Grenzflächen.
Der Längenskalaparameter ε hängt mit der Breite der diffusen Grenzfläche zusammen. Die Breite der Grenzfläche und das Gleichgewichtsprofil des Phasenfeldes in der Grenzfläche zwischen zwei Phasen kann bestimmt werden, wenn Gleichung (3.1) unter Vernachlässigung der volumetrisch treibenden Kräfte und einer isotropen Gradientenenergiedichte gelöst wird. Für das gewählte Multihindernispotential ergibt sich für die Breite der diffusen Grenzfläche $\mathcal{D}$ zu $\mathcal{D} = \pi^2\varepsilon/4$.
Mit der Festsetzung von $\phi(x=0) = 0{,}5$ kann der Verlauf des Ordnungsparameters ϕ_α in der Grenzfläche als ein sinusoidales Profil (Abb. 3.1b) angegeben werden: $\phi_\alpha(x) = 0{,}5\,(1+\sin(4x/\pi/\varepsilon))$, wobei x von $-\mathcal{D}/2$ bis $\mathcal{D}/2$ läuft.

Außerhalb dieses Wertes ist der Ordnungsparameter genau null oder eins. Zudem kann gezeigt werden, dass Grenzflächenenergiedichte f_{intf}, die aus den beiden Anteilen Gradientenenergiedichte und potentieller Energiedichte besteht die Grenzflächenenergie $\gamma_{\alpha\beta}$ bei der Wahl des Multihindernispotential integral über die Grenzfläche abbilden kann. Eine detaillierte Darstellung der einzelnen Berechnungen ist in Schneider [219] oder Schoof [238] gegeben.
Die Wahl des Multihindernispotential hat im Gegensatz zu einem Muldenpotential den Vorteil, dass die Rechenzeit verkürzt wird, da die Breite der diffusen Grenzfläche finit ist und die Evolutionsgleichung (3.1) nur in den Bereichen mit Phasenfeldgradienten gelöst wird (und nicht im kompletten Simulationsgebiet) [191]. Die Gradientenergiedichte ist mit

$$\varepsilon a(\boldsymbol{\phi},\nabla(\boldsymbol{\phi})) = \varepsilon \sum_{\alpha<\beta}^{N} \gamma_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta}^{2}(\boldsymbol{\phi},\nabla\boldsymbol{\phi})|\mathbf{q}_{\alpha\beta}|^{2} \tag{3.4}$$

gegeben. Darin stellt $\mathbf{q}_{\alpha\beta} = \phi_\alpha \nabla \phi_\beta - \phi_\beta \nabla \phi_\alpha$ den Grenzflächennormalvektor und $\gamma_{\alpha\beta}$ die Grenzflächenenergiedichte zwischen α-β dar. Die Gradientenenergiedichtefunktion kann anisotrop modelliert werden, indem der Vorfaktor $a_{\alpha\beta}$ angepasst wird. Dabei ist beispielsweise die Vorgabe einer kubischen oder elliptischen Form möglich, wohingegen $a_{\alpha\beta}$=1 ein isotropes Verhalten bedeutet. Für die Modellierung eines facettierten Kristallwachstums wird die stückweise definierte anisotrope Grenzflächenenergie verwendet

$$a_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\phi},\nabla\boldsymbol{\phi}) = \max_{1\leq k\leq n^{\text{kap}}} \left\{ \hat{\boldsymbol{n}} \cdot \boldsymbol{\eta}_k^{\text{kap}} \right\}. \tag{3.5}$$

Der Parameter $\boldsymbol{\eta}_k^{\text{kap}}$ gibt im Vektorentupel $\mathcal{N}^{\text{kap}} = \{\boldsymbol{\eta}_1^{\text{kap}}, \ldots, \boldsymbol{\eta}_{n_{\text{kap}}}^{\text{kap}}\}$ das k-te Element an, wobei das Tupel n_{kap} Vektoren beinhaltet (Eckvektoren korrelieren zur Wulff Form). Der Einheitsnormalvektor der Grenzfläche mit $\hat{\boldsymbol{n}} = \mathbf{q}_{\alpha\beta}/|\mathbf{q}_{\alpha\beta}|$ gekennzeichnet. Eine Erweiterung des hier verwendeten Modells, in dem die Anisotropie sowohl in der Gradientenenergiedichte als auch in der Potentialenergiedichte einbezogen ist, wird in Tschukin et al. [239] vorgestellt und diskutiert.
Die volumetrisch treibenden Kräfte werden $f_{\text{bulk}}(\boldsymbol{\phi})$ linear in der diffusen

Grenzflächenregion interpoliert $f_{\text{bulk}}(\boldsymbol{\phi}) = \sum_{\alpha}^{N} \phi_{\alpha} f_{\text{bulk}}^{\alpha}$.
Die kinetische Mobilität der α-β Grenzfläche $M_{\alpha\beta}(\hat{\boldsymbol{n}})$ ist mit

$$M_{\alpha\beta}(\hat{\boldsymbol{n}}) = M_{\alpha\beta}^{0} a_{\alpha\beta}^{\text{kin}}(\hat{\boldsymbol{n}}), \tag{3.6}$$

gegeben, wobei $M_{\alpha\beta}^{0}$ der kinetische Koeffizient und $a_{\alpha\beta}^{\text{kin}}(\hat{\boldsymbol{n}})$ die kinetische Anisotropie ist. Um eine schnellere Wachstumsgeschwindigkeit von rauen irregulären (anhedralen) Kristalloberflächen und einen Abfall der Wachstumsrate nach Erreichen der euhedralen Form zu modellieren (z. B. [37, 49]) wird die Formulierung aus [188] verwendet

$$a_{\alpha\beta}^{\text{kin}}(\hat{\boldsymbol{n}}) = \left(1 + \delta \left(\max_{k} \left\{\hat{\boldsymbol{n}} \cdot \boldsymbol{\eta}_{k}^{\text{kin}}\right\} - \max_{k-1} \left\{\hat{\boldsymbol{n}} \cdot \boldsymbol{\eta}_{k}^{\text{kin}}\right\}\right)\right) \max_{k} \left\{\hat{\boldsymbol{n}} \cdot \boldsymbol{\eta}_{k}^{\text{kin}}\right\}. \tag{3.7}$$

$\boldsymbol{\eta}_{k}^{\text{kin}}$ ist dabei das k-te Element des Tupels $\mathfrak{N}^{\text{kin}} = \{\boldsymbol{\eta}_{1}^{\text{kin}}, \ldots, \boldsymbol{\eta}_{n_{\text{kin}}}^{\text{kin}}\}$ mit n_{kin} Vektoren. Die beiden Ausdrücke $\max_{k}\{\ldots\}$ und $\max_{k-1}\{\ldots\}$ geben jeweils das größte und zweitgrößte Argument der Skalarprodukte an. Sobald ein Kristall seine euhedrale Gleichgewichtsform erreicht hat, sind die beiden Ausdrücke gleich groß und der Term in der Klammer nach δ verschwindet. Im anhedralen Nicht-Gleichgewichtszustand unterscheiden sich die beiden Terme und die Mobilität ist erhöht. Der Abfall der Wachstumsgeschwindigkeit vom anhedralen zum euhedralen Stadium kann mit δ kalibriert werden (z. B. in [188, 190] für Quarz), wobei diese Kalibrierung aus [188] in Kapitel 5 verwendet wird.

Die Gleichungen des Multiphasenfeldmodells sind im Softwarepaket PACE3D (*Parallel Algorithms for Crystal Evolution in 3D*) implementiert, welches in der Programmiersprache C geschrieben ist. Die Evolutionsgleichungen der einzelnen Phasen werden auf einem äquidistanten orthogonalen Gitter gelöst, wobei zeitlich das *explizite Euler*- Diskretisierungsschema und räumlich ein *Zentrale Differenzen*-Schema verwendet wird. In jeder lokalen Zelle wird ein reduziertes Ordnungsparameterverfahren (LROP: *local reduced order parameter*) verwendet, dass die Rechenzeit verkürzt. Dabei wird die Evolutionsgleichung nur für eine konstante Anzahl von lokal vorkommenden Phasen (z. B.

sechs oder acht) gelöst und nicht für alle im kompletten Gebiet vorkommenden Phasen.
Weitere Details der Implementierung und den verwendeten Optimierungsalgorithmen sind in Hötzer et al. [240] dargestellt.

3.3 Strömugssimulationen in Zwischenstadien der Kristallisation

Es werden Strömungssimulationen sowohl für die Beschreibung der Durchströmungseigenschaften von partiell versiegelten Mineraladern als auch für umströmte Kristalle bei Auflösungsprozessen (siehe Abschn. 3.5) durchgeführt. Für die Durchströmung der partiell offenen Risse werden Zwischenstadien aus der Kornwachstumssimulationen entnommen und die scharfe Grenzflächenlösung aus den Phasenfeldsimulationen mit diffuser Grenzfläche extrahiert. Die Modellierung des Verhaltens während der Kristallauflösung mit vorliegendem Strömungsfeld wird in Abschnitt 3.5.5 erläutert.
Die inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen für Newtonsche Fluide ohne Volumenkräfte sind durch

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0 \\ \rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} \right) &= \mu_d \Delta \mathbf{v} - \nabla p \end{aligned} \tag{3.8}$$

gegeben. Dabei ist ρ die Dichte, $\mathbf{v}$ die Fluidgeschwindigkeit, ∇p der Druckgradient und μ_d die dynamische Viskosität. In den durchströmten Rissen in Zwischenstadien der Versiegelung wird zusätzlich eine kleine Strömungsgeschwindigkeit mit kleinen Reynoldszahlen (Re$\ll$1) angenommen. Damit können die Stokes Gleichungen verwendet werden, die mit

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0 \\ \mu_d \Delta \mathbf{v} - \nabla p &= 0 \end{aligned} \tag{3.9}$$

gegeben sind. In den Simulationen (Kapitel 4) wird ein Druckunterschied an den Rändern in z-Normalrichtung aufgebracht, wobei die Ränder in x-Richtung periodisch gesetzt werden (Abb. 4.3d). An der Fest-Flüssigphasenfläche wird eine *no-slip* Randbedingung verwendet, wobei dort die Strömungsgeschwindigkeit auf $\mathbf{v}_{\text{sol.-liq.}} = \mathbf{0}$ gesetzt ist. Die verwendeten Simulationsparameter für die Strömungssimulationen in offenen Rissen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.
Die Durchströmung wird mit Stromlinien visualisiert, die den Pfad der Fluidpartikel im Strömungsfeld beschreiben. Die Farbe der Stromlinien geben den Betrag der Geschwindigkeit an, die Hinweise auf die Permeabilität der teilweise zusammengewachsenen Struktur geben. Dabei ist der Geschwindigkeitsbetrag (wie auch die Werte in Tabelle 4.2) als dimensionslose Größen gegeben. Wenn physikalische Werte des Fluids vorliegen (wie Dichte und Viskosität) kann die dimensionsbehaftete Strömungsgeschwindigkeit berechnet werden.

3.4 Phasenfeldmodellierung der Rissausbreitung

Für die Modellierung und Beschreibung von Rissbildungsprozessen auf Kornskala wird ein Multiphasenfeldmodell verwendet. Dieses Modell wurde in Prajapati et al. [241] vorgestellt und basiert auf auf der Arbeit von Schneider et al. [223]. In dem hier verwendeten Modell wird der Risswiderstand anisotrop modelliert, was eine Beschreibung von unterschiedlichen Risswiderständen in unterschiedliche Kristallrichtungen ermöglicht. Damit kann eine Rissausbreitung in spezifische Vorzugsrichtungen abgebildet werden, wie sie in natürlichen Mineralen wie Quarz vorkommt [57, 58].
Die mechanischen Modellierungen sind der Einfachheit halber im Rahmen kleiner Deformationen durchgeführt, wobei ein hyperelastisches Materialverhalten angenommen wird. Dies ermöglicht des Weiteren auch eine Limitierung der Rechenzeit im Vergleich zu finiten Deformationen. Insbesondere für

spröd-brechende Minerale ist die Verwendung von infinitesimalen Dehnungen gültig. Die gezeigten Modelle können auch auf finite Deformationen erweitert werden [242]. In dieser Arbeit bezeichnet $\mathbf{u}$ das Verschiebungsfeld und $\boldsymbol{H} = \partial\mathbf{u}/\partial\mathbf{x}$ den Verschiebungsgradienten. Für kleine Deformationen ergibt sich der Dehnungstensor ε zu

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\left(\boldsymbol{H} + \boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}\right). \tag{3.10}$$

Es wird rein elastisch-spröde Rissausbreitung betrachtet, die in Sedimentgestein und metamorphen Gestein unter Reservoir-Bedingungen auf Kornskala weitgehend vorkommt. Dementsprechend ist die elastische Dehnung gleich der totalen Dehnung $\varepsilon = \varepsilon_{\mathrm{el}}$. Eine Erweiterung auf elasto-plastische geologische oder poröse Materialien ist in Späth et al. [243] dargestellt.

3.4.1 Phasenfeldmodell

Ähnlich wie im vorherigen Abschnitt 3.2 zur Phasenfeldmodellierung des Kristallwachstums werden die N Ordnungsparameter im Gebiet Ω im Phasenfeldvektor $\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t) = \{\phi_1(\boldsymbol{x},t),\ldots\phi_{N-1}(\boldsymbol{x},t),\phi_c(\mathbf{x},t)\} = \{\boldsymbol{\phi}_{\mathrm{s}},\phi_{\mathrm{c}}\}$ zusammengefasst. Darin sind die ersten $N-1$ Parameter Festphasen $\boldsymbol{\phi}_{\mathrm{s}}$ und die N-te Phase die Rissphase ϕ_{c}, wobei den Festphasen individuelle Eigenschaften (z. B. Steifigkeit, Risswiderstand) zugeordnet werden können. Die Festphasen repräsentieren die Minerale mit unterschiedlichen Eigenschaften, wohingegen die Rissphase die materielle Degradierung beschreibt (Abb. 3.2). Dabei ist $\phi_c = 0$ ein vollständig intakter Punkt und $\phi_c = 1$ ein vollkommen geschädigter Punkt, wobei auch hier die Summenbedingung $\sum_{\alpha}^{N}\phi_{\alpha} = 1$ in jedem Gitterpunkt erfüllt ist.
Das hier vorgestellte Rissmodell basiert auf dem Griffith'schen Kriterium [55,

212]. Für eine ausführliche Motivation, Darstellung und Diskussion dieses Ansatzes und alternativer Möglichkeiten (z. B. Ginzburg-Landau Typ [218]) wird auf die Arbeit von Schneider [219] verwiesen. Das Energiefunktional ist durch

$$\mathscr{F}_c(\boldsymbol{\phi}, \nabla\phi_\mathrm{c}, \boldsymbol{\varepsilon}) = \int_V G_\mathrm{c}(\boldsymbol{\phi}, \nabla\phi_\mathrm{c}) k \left[\frac{1}{\varepsilon_\mathrm{c}} \omega_\mathrm{c}(\phi_\mathrm{c}) + \varepsilon_c |\nabla\phi_\mathrm{c}|^2 \right] + f_\mathrm{el}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\phi}) \mathrm{d}\Omega \tag{3.11}$$

gegeben. Darin ist G_c der effektive Risswiderstand und f_el die effektive Formänderungsenergiedichte (FÄE), wobei $\nabla\phi_\mathrm{c}$ der Gradient des Rissphasenfeldes ϕ_c und $\boldsymbol{\varepsilon}$ der infinitesimale Dehnungstensor ist. Der Risswiderstand bildet die Rissoberflächenenergie durch den Gradiententerm $|\nabla\phi_\mathrm{c}|^2$ und den Potentialterm $\omega_\mathrm{c}(\phi_\mathrm{c})$ regularisiert ab, die beim Rissfortschritt frei wird.
Für die Rissausbreitung, die in Kapitel 5 genauer untersucht wird, wird ein Ein-

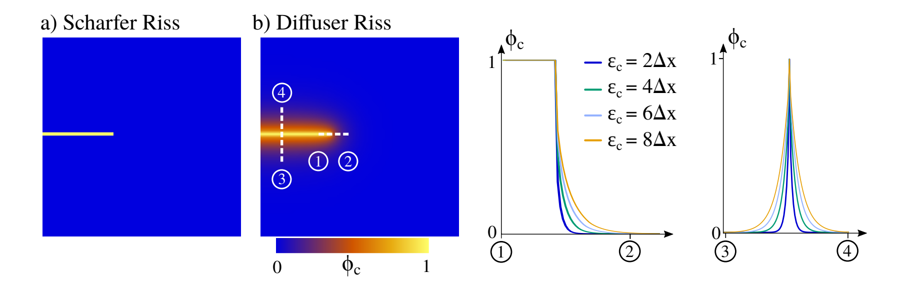


Abbildung 3.2: a) Riss mit scharfer Grenzflächenbeschreibung. b) Riss mit diffuser Grenzfläche im Gebiet. Rechts sind verschiedene Grenzflächenprofile mit unterschiedlichen Werten von ε_c dargestellt .

muldenpotential $\omega_\mathrm{c}(\phi_\mathrm{c}) = \phi_\mathrm{c}^2$ (Abb. 3.2b) wie in Prajapati et al. [241] verwendet. Für das Einmuldenpotential wird der Parameter $k = 0{,}5$ gewählt, um das Griffith'sche Kriterium aus Sicht der Rissoberflächenenergie zu erfüllen [219]. Alternativ kann auch ein Einhindernispotential $\omega_\mathrm{c,ob.}(\phi_\mathrm{c}) = k_\omega \phi_\mathrm{c}$ verwendet werden, um die Rechenzeit durch kleinere diffuse Grenzflächenbreiten zu verringern [219]. Allerdings wird dadurch die Möglichkeit von Rissnukleation

eingeschränkt, weshalb hier ein Einmuldenpotential verwendet wird (siehe Kapitel 5). Die Breite der diffusen Grenzfläche hängt wie beim Kornwachstumsmodell mit der Wahl des Längenskalaparameter ε_c zusammen.

Die Entwicklungsgleichung des Rissordnungsparameters ist durch die Variationsableitung des Energiefunktionals durch

$$\frac{\partial \phi_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{x},t)}{\partial t} = -\frac{M_c}{\varepsilon_c}\frac{\delta \mathscr{F}_c(\boldsymbol{\phi},\nabla\phi_{\mathrm{c}},\boldsymbol{\varepsilon})}{\delta\phi_{\mathrm{c}}} \tag{3.12}$$

gegeben. Dabei ist M_c die positive Mobilität und wird in dieser Arbeit konstant gesetzt. Die Mobilität wird mit $M_c = 0{,}5\left(\Delta x^2/(2\Delta t/DIM)\right)/G_c$ abgeschätzt, was auf dem Stabilitätskriterium der Diffusionsgleichung basiert. Darin ist Δx die Gitterweite, Δt die Zeitschrittweite und DIM die Dimension der Simulation. Damit sind die Phasenfeldsimulationen einerseits numerisch stabil und in möglichst kurzer Rechenzeit durchführbar. In dieser Arbeit werden Phasenumwandlungen von Fest- zu Festphasen nicht berücksichtigt und das Risswachstum findet auf unterschiedlicher Zeitskala wie das Kristallwachstum statt. Dementsprechend kann die Evolution der Rissphase entkoppelt von der Festphasenentwicklung dargestellt werden. Wenn das Energiefuntional (Gl. (3.11)) in die Variationsableitung (Gl. (3.12)) eingesetzt wird ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{\partial \phi_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{x},t)}{\partial t} = &-\frac{M_c}{\varepsilon_c}\Bigg(G_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{\phi},\nabla\phi_{\mathrm{c}})k\left[\frac{1}{\varepsilon_c}\frac{\partial\omega_{\mathrm{c}}(\phi_{\mathrm{c}})}{\partial\phi_{\mathrm{c}}}\right] \\ &-\nabla\cdot\frac{\partial G_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{\phi},\nabla\phi_{\mathrm{c}})}{\partial\nabla\phi_{\mathrm{c}}}k\left[\frac{1}{\varepsilon_c}\omega_{\mathrm{c}}(\phi_{\mathrm{c}})+\varepsilon_c|\nabla\phi_{\mathrm{c}}|^2\right] \\ &-\nabla\cdot\left[G_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{\phi},\nabla\phi_{\mathrm{c}})\varepsilon_c\nabla\phi_{\mathrm{c}}\right]+\frac{\partial f_{\mathrm{el}}(\boldsymbol{\varepsilon},\boldsymbol{\phi})}{\partial\phi_{\mathrm{c}}}\Bigg).\end{aligned} \tag{3.13}$$

Die Evolution der Festphasen ergibt sich zu

$$\frac{\partial\phi_\alpha}{\partial t} = -h_{\mathrm{s}}^{\alpha}(\boldsymbol{\phi})\frac{\partial\phi_{\mathrm{c}}}{\partial t} \quad \text{für} \quad \alpha = 1,..,N-1, \tag{3.14}$$

und ist rein von der Entwicklung der Rissphase abhängig. Dabei ist die Interpolationsfunktion der Festphasen h_s^α als normierte Volumenfraktion mit $h_s^\alpha(\boldsymbol{\phi}) = \phi_\alpha / \sum_\beta^{N-1} \phi_\beta$ gegeben und gewährleistet die Einhaltung der Summationsbedingung $\sum_\alpha^{N-1} h_s^\alpha(\boldsymbol{\phi}) = 1$. Nachdem die Rissphase ϕ_c einen kritischen Wert $\phi_{c,krit}$ überschritten hat wird diese als vollkommen geschädigt angesehen, wobei dann der Rissphasenfeldwert auf eins und sämtliche Festphasen auf null gesetzt werden. Des Weiteren wird in dieser Arbeit keine Rissheilung während der Rissausbreitung berücksichtigt und $\partial \phi_c / \partial t \geq 0$ wird gewährleistet [244].

3.4.2 Anisotroper Risswiderstand

Für die Rissausbreitung in Quarzkristallen wird ein anisotroper Risswiderstand verwendet, der in Prajapati et al. [241] vorgestellt wurde. Der effektive Risswiderstand im Energiefunktional (Gl. (3.11)) berechnet sich aus der volumetrischen Mittelung der phasenabhängigen Risswiderstände:

$$G_c(\boldsymbol{\phi}, \nabla \phi_c) = \sum_\alpha^N h_s^\alpha(\boldsymbol{\phi}) G_c^\alpha(\nabla \phi_c). \tag{3.15}$$

Der phasenabhängige Risswiderstand ist mit

$$G_c^\alpha(\nabla \phi_c) = G_{c,0}^\alpha \left[f_{a,x}^\alpha \left(n_{c,x}^\alpha(\nabla \phi_c) \right)^2 + f_{a,y}^\alpha \left(n_{c,y}^\alpha(\nabla \phi_c) \right)^2 + f_{a,z}^\alpha \left(n_{c,z}^\alpha(\nabla \phi_c) \right)^2 \right] \tag{3.16}$$

gegeben, wobei der isotrope Risswiderstand $G_{c,0}^\alpha$ durch die Anisotropiefaktoren $f_{a,x}^\alpha, f_{a,y}^\alpha, f_{a,z}^\alpha$ verringert wird (Abb. 3.3). Für den Fall von Quarz wird aufgrund der reduzierten Bruchzähigkeit entlang der Basalebene (a-Achsen) im Vergleich zur c-Achse [57, 58] der Anisotropiefaktor zu $f_{a,x}^\alpha = f_{a,z}^\alpha \in (0,1)$ und $f_{a,y}^\alpha = 1$ gesetzt, wobei die x- und z-Richtung die Basalebene aufspannen und die y-Richtung der c-Achse entspricht. Der Faktor $\mathrm{f}_{\mathrm{aniso,a}} = f_{a,x}^\alpha / f_{a,y}^\alpha$

gibt die Schwächung der a-Achse zur c-Achse im 2D-Fall an. Der phasenabhängige Risswiderstand wird für jede Phase in die vorliegende kristallographische Orientierung gedreht, die durch die Rotationsmatrix $\boldsymbol{Q}^\alpha$ gegeben ist und mit der Wachstumsanisotropie übereinstimmt. Dabei wird der Grenzflächennormalvektor des Rissordnungsparameters $\nabla\phi_c/|\nabla\phi_c|$ mit der Rotationsmatrix $\boldsymbol{Q}^\alpha$ zu $\boldsymbol{n}_\mathrm{c}^\alpha(\nabla\phi_\mathrm{c})$ gedreht:

$$\boldsymbol{n}_\mathrm{c}^\alpha(\nabla\phi_\mathrm{c}) = -\boldsymbol{Q}^\alpha \frac{\nabla\phi_\mathrm{c}}{|\nabla\phi_\mathrm{c}|}. \tag{3.17}$$

Für rein isotrope Materialien werden die Faktoren auf $f_{\mathrm{a},x}^\alpha = f_{\mathrm{a},y}^\alpha = f_{\mathrm{a},z}^\alpha$ gesetzt. Durch die Modellierung eines anisotropen G_c's werden sowohl der Potential- als auch der Gradiententerm gleichermaßen abgeändert. Dies sorgt dafür, dass die diffuse Rissgrenzfläche sich nicht durch die Anisotropie verzerrt, was beispielsweise auftritt, wenn nur der Gradiententerm durch einen Vorfaktor modifiziert wird.

Spannung und treibende Kraft

Mit Hilfe der Rissinterpolationsfunktion $h_\mathrm{c}(\phi_\mathrm{c})$ wird die Formänderungsenergiedichte der einzelnen Festphasen degradiert und ist mit folgendem Ausdruck gegeben [223]: $h_\mathrm{c}(\phi_\mathrm{c}) = (1-\phi_\mathrm{c})^2$. Die statische Impulsbilanz ohne Volumenkräfte ($\nabla \cdot \bar{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{o}$) wird mit den degradierten volumetrisch gemittelten Spannungen

$$\bar{\boldsymbol{\sigma}} = h_\mathrm{c}(\phi_\mathrm{c}) \sum_{\alpha=1}^{N} h_\mathrm{s}^\alpha(\boldsymbol{\phi})\boldsymbol{\sigma}^\alpha \tag{3.18}$$

nach den Verschiebungsfeldern $\boldsymbol{u}$ gelöst. Die phasenweisen Spannungen $\boldsymbol{\sigma}^\alpha$ werden dabei über das Hooke'sche Gesetz

$$\boldsymbol{\sigma}^\alpha = \frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\varepsilon}^\alpha}\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon}^\alpha \cdot \mathscr{C}^\alpha[\boldsymbol{\varepsilon}^\alpha]\right) = \mathscr{C}^\alpha[\boldsymbol{\varepsilon}^\alpha] \tag{3.19}$$

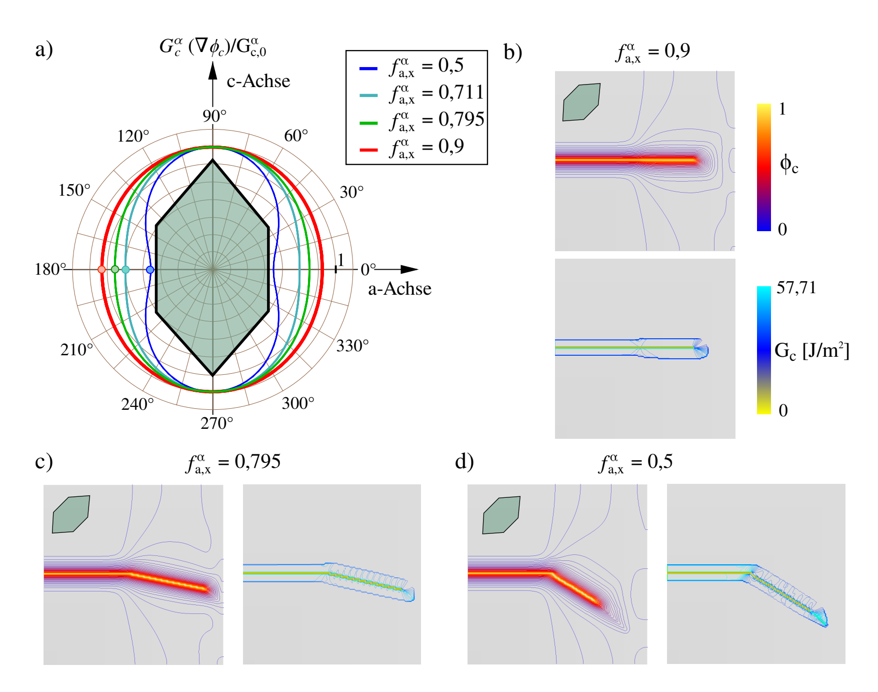


Abbildung 3.3: a) Plot des anisotropen Risswiderstandes für einen Quarzkristall (mit Genehmigung aus [241] adaptiert), wobei unterschiedliche Anisotropiefaktoren dargestellt sind. b)-d) Resultierende Risspfade und vorliegender anisotroper Risswiderstand G_c für die Anisotropiefaktoren aus a) bei Modus I Belastung.

berechnet. Die treibende Kraft für einen Rissfortschritt (Gl. (3.13)) mit den vorliegenden Spannungen ist die effektive Formänderungsenergiedichte f_{el}. Diese ist als volumetrische Mittelung der phasenweisen Formänderungsenergiedichten f_{el}^{α} mit

$$f_{\text{el}}(\boldsymbol{\varepsilon},\boldsymbol{\phi}) = \sum_{\alpha}^{N} h_{\text{s}}^{\alpha}(\boldsymbol{\phi}) f_{\text{el}}^{\alpha}(\boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha},\phi_{\text{c}}) \tag{3.20}$$

gegeben. Diese kann additiv in einen positiven und negativen Teil aufgespalten werden [215]

$$\begin{aligned}
f_{\mathrm{el}}^{\alpha}(\boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha},\phi_{\mathrm{c}}) &= h_{\mathrm{c}}(\phi_{\mathrm{c}})\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha}\cdot\mathscr{C}^{\alpha}[\boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha}]\right)^{+}+\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha}\cdot\mathscr{C}^{\alpha}[\boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha}]\right)^{-}\\
&= h_{\mathrm{c}}(\phi_{\mathrm{c}})\bigg(\frac{1}{2}\lambda^{\alpha}\langle\varepsilon_1^{\alpha}+\varepsilon_2^{\alpha}+\varepsilon_3^{\alpha}\rangle_+^2+\mu^{\alpha}(\langle\varepsilon_1^{\alpha}\rangle_+^2+\langle\varepsilon_2^{\alpha}\rangle_+^2\\
&+\langle\varepsilon_3^{\alpha}\rangle_+^2)\bigg)+\bigg(\frac{1}{2}\lambda^{\alpha}\langle\varepsilon_1^{\alpha}+\varepsilon_2^{\alpha}+\varepsilon_3^{\alpha}\rangle_-^2+\mu^{\alpha}(\langle\varepsilon_1^{\alpha}\rangle_-^2\\
&+\langle\varepsilon_2^{\alpha}\rangle_-^2+\langle\varepsilon_3^{\alpha}\rangle_-^2)\bigg),
\end{aligned} \tag{3.21}$$

um nicht physikalische Rissausbreitung in zusammenpressenden und druckbelastenden Zuständen zu vermeiden. Darin sind λ^{α} und μ^{α} die phaseneigenen Lamé Koeffizienten und ε_i^{α} sind die phaseneigenen Hauptdehnungen, wobei $\langle\varepsilon_i^{\alpha}\rangle_{\pm}=(\varepsilon_i^{\alpha}\pm|\varepsilon_i^{\alpha}|)/2$ ist.
Im Gegensatz zur Formänderungsenergiedichte (Gl. (3.21)) werden die Spannungen vollständig mit der Interpolationsfunktion $h_{\mathrm{c}}(\phi_{\mathrm{c}})$ degradiert (Gl. (3.4.2)), was als hybrides Rissmodell bezeichnet werden kann [245].
In dieser Arbeit wird die Modellierung der mit einem Ordnungsparameter durchgeführt. Dies führt in Gebieten, bei denen der Risswiderstand stark unterschiedlich ist zu einer Verzerrung der diffusen Grenzregion und einer nicht optimalen Abbildung der Grenzflächenenergie. Diese Problematik wird in der kürzlich veröffentlichten Arbeit von Schöller et al. [246] mit der Einführung von phasenabhängigen Ordnungsparametern behoben.

3.4.3 Anmerkungen zur numerischen Berechnung der einzelnen Felder

Für die Rissausbreitung wird wie für das Kristallwachstum ein orthogonales äquidistantes Gitter verwendet, wobei durch den verwendeten diffusen Grenzflächenansatz komplexe Geometrien gut abgebildet werden können und keine

aufwendige und komplexe Diskretisierung notwendig ist. Der Rissordnungsparameter wird auf den zentralen Positionen des Rechengitters berechnet, wobei die mechanischen Felder auf einem rotiert-versetzten Gitter berechnet werden. Das Rissphasenfeld wird wie auch die Kristallevolution in Abschnitt 3.2 zeitlich mit einem expliziten Euler Schema und räumlich mit Zentraldifferenzen diskretisiert [223]. Das rotiert-versetzte Gitter auf dem die Spannungen und Dehnungen berechnet werden ist als finite Elemente (FE) Implementierung mit linearen Elementen und voller Integration umgesetzt.
Die mechanischen Felder werden als Eingangsgrößen für die Evolutionsgleichung der Rissphase verwendet. Sobald ein materieller Punkt den kritischen Wert $\phi_{\mathrm{c,krit}}$ erreicht hat wird dieser als vollkommen geschädigt angesehen. Nachdem die Rissphase einen Gleichgewichtswert angenommen hat wird die Last inkrementell erhöht. Die Rissevolution ist Gleichgewichtszustand, wenn $\partial\phi_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{x},t)/\partial t < [\partial\phi_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{x},t)/\partial t]_{\mathrm{GGW}}$ gilt. Aufgrund dieses Vorgehens ist der Einfluss des inkrementellen Zeitschrittes Δt und der Mobilität auf den entstehenden Risspfad vernachlässigbar (Riss ist im GGW) und dementsprechend wurden die Werte so gewählt, dass die Simulationen numerisch stabil sind (Abschätzung siehe Abschn. 3.4.1). Mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse [243] wurden die Werte für $[\partial\phi_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{x},t)/\partial t]_{\mathrm{GGW}} = 1 \times 10^{-4}$ und $\phi_{\mathrm{c,krit}} = 0{,}9$ gewählt. Aufgrund der quasi-statischen Annahmen im Modell können mit den gezeigten Simulationen nur Aussagen auf den Risspfad und die dazugehörige Spannungs-Dehnungsverteilung getroffen werden, wohingegen keine Aussagen über die Kinetik der Rissausbreitung getroffen werden kann. In dieser Arbeit wird ein ebener Verzerrungszustand angenommen. Dazu sind die Simulationen mit einer Zelle in z-Richtung durchgeführt, wobei die orthogonale Verschiebung in z-Richtung auf null gesetzt wird. Die Materialparameter der Rissausbreitung sind im Allgemeinen temperaturabhängig. In dieser Arbeit wird die Temperatur der Einfachheit halber als konstant angenommen.

3.5 Facettierte Auflösung von Kristallen

Der Kristallauflösungsprozess wurde in Abschnitt 2.1.4 und 2.2.2 vorgestellt. In den folgenden Abschnitten 3.5.1-3.5.3 wird das in dieser Arbeit verwendete Phasenfeldmodell für die facettierte Kristallauflösung und die Auswahl der Eingangsparameter (z. B. Anisotropievektoren) vorgestellt. In Abschnitt 3.5.4 wird die genaue Bestimmung der einzelnen Simulationsparameter für die quantitative Abbildung der Kristallauflösung von Quarz beschrieben. Dazu werden die Phasenfeldparameter mit physikalischen Bedingungen verknüpft, die während der Kristallauflösung vorliegen (Temperatur, Druck, Konzentration). Das gezeigte quantitative Verfahren kann auf verschiedene Kristallauflösungsprozesse in Flüssigkeiten angewendet werden kann, sofern experimentelle Daten verfügbar sind.

3.5.1 Phasenfeldmodellierung für den vereinfachten Fall von zwei Phasen

Die facettierte Kristallauflösung wird in dieser Arbeit in einem System aus zwei Phasen betrachtet, da der Fokus auf der Entwicklung der einzelnen Kristallfacetten liegt. Dazu wird das Multiphasenfeldmodell aus Abschnitt 3.2 mit einer Liquidphase l und einer Solidphase s auf das Doublet $\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t) = [\phi_s(\boldsymbol{x},t),\ \phi_l(\boldsymbol{x},t)]$ vereinfacht. Dabei gibt wie in Abschnitt 3.2 der Ordnungsparameter ϕ_s und ϕ_l den Volumenanteil der Fest- oder Liquidphase an, wobei in jeder Zelle im gesamten Gebiet die Summenbedingung $\phi_s(\boldsymbol{x},t) + \phi_l(\boldsymbol{x},t) = 1$ gültig ist. Die freie Energie $\mathscr{F}$ des Systems ist in Gleichung (3.2) gegeben, wobei sich die volumetrischen (*bulk*) Energiebeiträge für den Zweiphasenfall zu

$$\mathfrak{f}_{\text{bulk}}(\boldsymbol{\phi}) = \mathfrak{f}_s\phi_s + \mathfrak{f}_l\phi_l \tag{3.22}$$

ergeben. Dabei werden die einzelnen volumetrischen Energiedichten $\mathfrak{f}_s$ und $\mathfrak{f}_l$ linear mit der Volumenfraktion interpoliert. Die freie Energiedichte der Festphase wird hier auf $\mathfrak{f}_s = 0$ und die Energiedichte der Liquidphase auf $\mathfrak{f}_l \neq 0$ gesetzt. Für den Zweiphasenfall vereinfacht sich der Potentialterm aus der Gleichung der Grenzflächenterme (3.3) zu

$$\frac{1}{\varepsilon}\omega(\boldsymbol{\phi}) = \begin{cases} \frac{16}{\varepsilon\pi^2}\gamma_{sl}\phi_s\phi_l, & \text{wenn } \boldsymbol{\phi} \in \{\boldsymbol{\phi} \mid \phi_s + \phi_l = 1, \text{ und } \phi_s, \phi_l \geq 0\}, \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{3.23}$$

Dabei ist γ_{sl} die Oberflächenenergie der Solid-Liquid Grenzfläche. Zudem ist der Gradiententerm aus Gleichung (3.4) im Zweiphasenfall durch

$$\varepsilon a(\boldsymbol{\phi}, \nabla\boldsymbol{\phi}) = \varepsilon\gamma_{sl}\{a_{sl}^{\text{kap}}(\hat{\boldsymbol{n}}_{sl})\}^2|\mathbf{q}_{sl}|^2 \tag{3.24}$$

gegeben, wobei $\mathbf{q}_{sl} = \phi_s\nabla\phi_l - \phi_l\nabla\phi_s$ der Phasenfeldgradient und $\hat{\boldsymbol{n}}_{sl} = \mathbf{q}_{sl}/|\mathbf{q}_{sl}|$ der normierte Phasenfeldgradient ist. Die Wahl der Anisotropie der Oberflächenenergie zur Modellierung der Auflösung wird genauer in Abschnitt 3.5.2 beschrieben.
Die Entwicklungsgleichungen der Fest- und Liquidphase ergeben sich aus Gleichung (3.1) zu

$$\frac{\partial\phi_s}{\partial t} = -\frac{M_{sl}(\hat{\boldsymbol{n}}_{sl})}{2\varepsilon}\left\{\frac{\delta\mathscr{F}_{\text{intf}}}{\delta\phi_s} - \frac{\delta\mathscr{F}_{\text{intf}}}{\delta\phi_l} - \frac{8\sqrt{\phi_s\phi_l}}{\pi}\left(\frac{\delta\mathscr{F}_{\text{bulk}}}{\delta\phi_l} - \frac{\delta\mathscr{F}_{\text{bulk}}}{\delta\phi_s}\right)\right\}, \tag{3.25}$$

$$\frac{\partial\phi_l}{\partial t} = -\frac{M_{sl}(\hat{\boldsymbol{n}}_{sl})}{2\varepsilon}\left\{\frac{\delta\mathscr{F}_{\text{intf}}}{\delta\phi_l} - \frac{\delta\mathscr{F}_{\text{intf}}}{\delta\phi_s} - \frac{8\sqrt{\phi_s\phi_l}}{\pi}\left(\frac{\delta\mathscr{F}_{\text{bulk}}}{\delta\phi_s} - \frac{\delta\mathscr{F}_{\text{bulk}}}{\delta\phi_l}\right)\right\}, \tag{3.26}$$

wobei die freie Energie monoton über die Zeit verringert wird. Die Differenz der Variationsableitung der volumetrischen Energiedichte (*bulk*) führt zur treibenden Kraft der Kristallauflösung $\delta\mathscr{F}_{\text{bulk}}/\delta\phi_s - \delta\mathscr{F}_{\text{bulk}}/\delta\phi_l = f_l - f_s = \Delta f_{sl}^{\text{Aufl.}}$. Der Vorfaktor $M_{sl}(\hat{\boldsymbol{n}}_{sl})$ ist die kinetische Mobilität der fest-flüssig

Grenzfläche und ist in Gleichung (3.7) gegeben. Dabei ist die Mobilität anisotrop gewählt, was eine Beschreibung der Ablösungskinetik in unterschiedliche Kristallrichtungen während der Auflösung ermöglicht. Im nachfolgenden Abschnitt 3.5.2 wird die Bestimmung der Simulationsparameter für die Phasenfeldsimulationen beschrieben.

3.5.2 Modellierung der facettierten Kristallauflösung im Phasenfeldkontext

Die Kristallform, die sich beim Kristallwachstum ausbildet, wird von den langsam wachsenden Kristallflächen bestimmt (Abschn. 2.1.1; [135, 136]). Je nach vorliegenden Umgebungsbedingungen können sich für dasselbe Mineral verschiedene Formen ausbilden [109, 110], welche als Kristallhabitus bezeichnet werden. Die Form, die sich während des Wachstums bildet wird hier und in den kommenden Abschnitten, als Wachstumsform bezeichnet. Dementsprechend werden die Kristallflächen die in der Wachstumsform vorliegen als Wachstumsflächen oder -facetten bezeichnet.
Während des Auflösungsprozesses hingegen bilden sich neue Flächen an den Kanten und/oder Ecken der Wachstumsform und lösen sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten auf. Diese Flächen werden als Auflösungsflächen/ beziehungsweise -facetten bezeichnet. Die endgültige Kristallform, die sich bildet, wird hier als Auflösungsform bezeichnet und wird durch die schnell wachsenden Flächen bestimmt ([137]; siehe Abschn. 2.1.1, 2.1.4). In dieser Arbeit wird die finale Auflösungsform mit Hilfe der anisotropen Oberflächenenergie modelliert, welche in Gleichung (3.5) gegeben ist. Die Vektoren der facettierten Anisotropiefunktion werden gemäß des modellierten Kristallsystems gewählt und dementsprechend aufgestellt und kalibriert. Dieses Verfahren ist im nächsten Abschnitt 3.5.3 beschrieben.
Die Form, die durch die anisotrope Oberflächenenergie gegeben ist, liegt bei

verschwindender treibender Kraft durch die Minimierung der Oberflächenenergie vor. Die gewählte Anisotropiefunktion gewährleistet, dass mit jedem gewählten Vektorentupel (Eckvektoren der Form) eine konvexe facettierte Kristallform entsteht, da die Oberflächensteifigkeit niemals negativ wird [239]. Der Frankplot (Inverse der Oberflächenenergie) ist in diesem Fall immer nichtkonkav (Abb. 3.5a). Deshalb ist eine Regularisierung der Gleichungen (3.25) und (3.26) für eine Vermeidung von inkorrekt gestellter Evolutionsgleichungen nicht notwendig und wird deshalb auch nicht genauer beschrieben.
Neben der anisotropen Oberflächenenergie wird auch die kinetische Mobilität anisotrop gewählt, um das Auftreten von Kristallfacetten der Auflösungs- und Wachstumsform zu beschreiben, wobei damit die jeweiligen Auflösungsgeschwindigkeit während des Auflösungsprozesses vorgegeben werden können. Die anisotrope kinetische Mobilität ist in Gleichung (3.7) gegeben. Die Bestimmung der Vektoren zum jeweiligen Kristallsystem ist im nachfolgenden Abschnitt 3.5.3 erläutert.

3.5.3 Wahl der Parameter der Anisotropiefunktionen

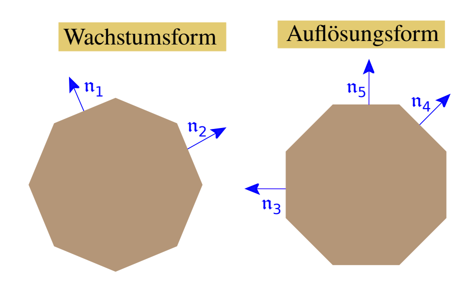


Abbildung 3.4: Beschreibung der Anisotropieparameter in einem oktogonalen Kristallsystem. Ein Beispielkristall besitzt eine oktogonale Form der Wachstums- und Auflösungsform. Die Normalvektoren in blau geben die ausgewählten Facettenfamilien an, die eine gleiche Auflösungsgeschwindigkeit besitzen.

Im diesem Abschnitt wird die Methodik zur Beschreibung und Bestimmung der geometrischen Parameter der anisotropen Oberflächenenergie und kinetischen Mobilität vorgestellt, was die facettierte Kristallauflösung mit unterschiedlichen flächenspezifischen Auflösungsgeschwindigkeiten ermöglicht. Die Methodik wird an einem überschaubaren Beispiel erläutert, wozu

ein einfacher 2D-Kristall verwendet wird. Der Kristall weist eine oktogonale (achteckige) Wachstums- und Auflösungsform auf, die zueinander verschoben sind (Abb. 3.4). Die Methodik zur Bestimmung der Eingangsgrößen wird in den nächsten zwei Unterabschnitten erläutert, wobei zuerst die Wahl der Parameter für die Oberflächenanisotropie und dann die der kinetischen Anisotropie erläutert wird.

Anisotropiefunktion der Oberflächenenergie

Die Auflösungsform wird durch die Wahl der Eckpunktvektoren einer Kristallform bestimmt, wobei diese im Tupel $\mathcal{N}^{\text{kap}}$ zusammengefasst sind (siehe Gl. (3.5)). Dies ist in Abbildung 3.5a mit den blauen Vektoren veranschaulicht. Zudem ist in dieser Abbildung eine schematische Skizze des Polarplots der anisotropen Oberflächenenergie für die 2D oktogonale Kristallform dargestellt.
Die lokalen Minima der Oberflächenenergie geben die Normalvektoren der Facetten der Auflösungsform an, dementsprechend sind diese Flächen energetisch am günstigsten und bleiben während der Auflösung lange erhalten. Der dazugehörige Frankplot (Oberflächenenergie der Facetten ist eins) ist in grün in Abbildung 3.5a zu sehen. Da der Frankplot überall nicht-konkav ist und die Oberflächensteifigkeit dementsprechend nicht-negativ ist, muss keine Korrektur der Oberflächenanisotropiefunktion verwendet werden [239].

Anisotropiefunktion der kinetischen Mobilität

Mit der kinetischen Anisotropie wird das Auftreten und die jeweiligen Geschwindigkeiten von Auflösungs- und Wachstumsfacetten beschrieben. Das Tupel für die Vektoren der kinetischen Anisotropie (Gl. (3.7)) wird mit $\mathcal{N}^{\text{kin}}$ bezeichnet. Dieses Tupel enthält die Vektoren parallel zu den Normalvektoren der Wachstums- und Auflösungsflächen (Abb. 3.5b). Die Vektoren werden für jede auftretende Kristallfacette $f \in \{1, \ldots, \hat{F}\}$ aufgestellt und sind

paarweise im $\mathfrak{N}^{\text{kin}}$-Tupel vorhanden. Dabei gibt $\hat{F}$ die Gesamtzahl der auftretenden Kristallfacetten während des Auflösungsprozesses an. Die paarweisen Vektoren einer Facette (parallel zu der Oberflächennormale $\hat{\boldsymbol{n}}_f$) sind unterschiedlich lang, wobei der Längenunterschied durch den Anisotropiestärkeparameter $\mathcal{A}_f \in [0,1]$ angegeben wird. Das $\mathfrak{N}^{\text{kin}}$-Tupel beinhaltet dementsprechend $\hat{\boldsymbol{\mathcal{A}}} = \{\mathcal{A}_1, \ldots, \mathcal{A}_f, \ldots, \mathcal{A}_{\hat{F}}\}$ Anisotropiestärkeparameter (für jede Facette einen). Nachdem der Anisotropieparameter δ gewählt wurde (in dieser Arbeit $\delta = 1000$) kann das facettenspezifische $\mathcal{A}_f$ kalibriert werden, um die gewünschte Geschwindigkeit der jeweiligen Facette f zu erhalten.
In Abbildung 3.5c ist der Polarplot der Mobilität für den 2D oktogonalen Kristall skizziert. Die jeweilige kinetische Mobilität der einzelnen Facette ist durch das lokale Maximum entlang deren Normalrichtung gegeben. Wenn der Unterschied zwischen den paarweisen Vektoren vergrößert wird (kleineres $\mathcal{A}_f$) wird die jeweilige Mobilität der entsprechenden Facette erhöht.
Um die Notation in den folgenden Abschnitten zu vereinfachen werden die Anisotropiestärkeparameter, die zur selben Kristallfamilie gehören (und dasselbe $\mathcal{A}_f$ haben) zusammengefasst und nur die Anisotropiestärkefaktoren der einzelnen Kristallfamilien im Tupel $\boldsymbol{\mathcal{A}}$ dargestellt. Die jeweilige Reihenfolge des Auftretens und die relative Auflösungsgeschwindigkeit der Facetten kann mit der Kalibrierung der Anisotropieparameter ($\boldsymbol{\mathcal{A}}$ und δ) durchgeführt werden. Sobald ein Kristall während der Auflösung zusätzliche Facetten entwickelt, die weder in der Wachstums- noch in der Auflösungsform sind, müssen diese jeweils zusätzlich im Tupel $\mathfrak{N}^{\text{kin}}$ und damit auch durch $\boldsymbol{\mathcal{A}}$ beschrieben werden.

3.5.4 Bestimmung der physikalischen Eingangsgrößen für die Auflösung von Quarz

Hier wird gezeigt, wie die Eingangsparameter für die Phasenfeldsimulationen mit den physikalischen Parametern der α-Quarzauflösung generiert werden können. Dieses Verfahren folgt der in Wendler et al. [188] dargestellten Methodik, allerdings wird hier die Kristallauflösung beschrieben und in [188] das

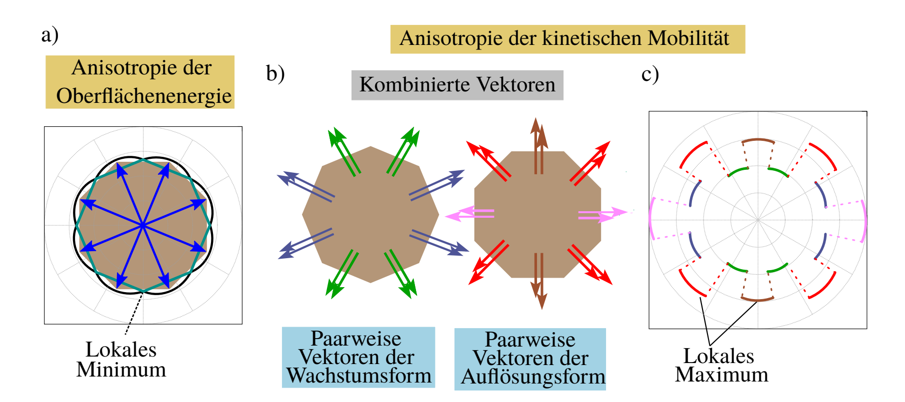


Abbildung 3.5: a) Die Anisotropievektoren der Oberflächenenergie sind schematisch dargestellt (Auflösungsformvektoren in blau). Der dazugehörige Polarplot der Oberflächenenergie ist in schwarz und der Frankplot ist in grün eingezeichnet. Die Kristallfacetten sind mit den Minima der Oberflächenenergie gegeben. b) Die Kombination der jeweiligen paarweisen Vektoren der Wachstums- und Auflösungsform beschreibt die kinetische Anisotropiefunktion. c) gibt den zugehörigen Polarplot von b) an. Die unterschiedlichen Farben entsprechen den jeweiligen Vektoren in b) und gehören jeweils zur gleichen Kristallfamilie. Die gepunkteten Linien sind Sprünge der Mobilität. Die Geschwindigkeit der jeweiligen Fläche ergibt sich durch die lokalen Maxima der jeweiligen Richtungen.

Kristallwachstum. Die in Wendler et al. [188] bestimmten Parameter werden in Kapitel 5 für die Bildung von Mineraladern verwendet.
Es werden in dieser Arbeit die Bedingungen aus dem Laborexperiment von Gratz und Bird [152] verwendet, wobei ein Druck von $p = 1$ atm und eine Temperatur von $T = 166^{\circ}$C vorliegen. Dieses Experiment und die vorliegenden Bedingungen werden verwendet, weil erstens die quantitative Auflösungsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallfacetten in dieser Arbeit verfügbar sind und zweitens unter diesen physikalischen Bedingungen $(p, \mathfrak{c}, T)$ sämtliche Phasenfeldparameter aus Literaturdaten bestimmt werden konnten. Der Ablauf, nach dem die einzelnen Parameter bestimmt werden, wird in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben. Die einzelnen Parameter sind in Tabelle A.10 (4. Spalte) gegeben. In den nächsten Abschnitten wird der Einfachheit halber die Grenzfläche zwischen α-Quarz und der wässrigen Lösung mit dem Index qw gekennzeichnet. Für die anderen Solid-Liquid Systeme in den nachfolgenden

Abschnitten wird der Index *sl* verwendet.
Für die Oberflächenenergie der Quarz-Wasser Grenzfläche wird der in Parks [247] gegebene Wert von $\gamma_{\mathrm{qw}} = 0{,}36\ \mathrm{J/m^2}$ verwendet.

3.5.4.1 Treibende Kraft für die Auflösung

Die folgende chemische Reaktionsgleichung beschreibt das Wachstum bzw. die Auflösung von Quarz

$$\mathrm{SiO_2(s) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons H_4SiO_4(aq)}, \tag{3.27}$$

wobei (s), (l) und (aq) den festen (solid), flüssigen (liquid) und in Wasser gelösten (aqueous) Zustand beschreibt. Die Änderung der Gibbs Energie $\Delta\mathscr{G}$ der Reaktion ist gegeben durch

$$\Delta\mathscr{G} = RT\ln\mathsf{S}, \tag{3.28}$$

wobei R die Gaskonstante ist und S den Sättigungsindex des Fluids beschreibt. Solange die Annahme für ideale Lösungen gültig ist kann der Sättigungsindex für verdünnte Lösungen gut durch

$$\mathsf{S} = \frac{\mathfrak{c}_{\mathrm{H_4SiO_4}}}{\mathfrak{c}^{\mathrm{eq}}_{\mathrm{H_4SiO_4}}} \tag{3.29}$$

angenähert werden, wobei $\mathfrak{c}_{\mathrm{H_4SiO_4}}$ und $\mathfrak{c}^{\mathrm{eq}}_{\mathrm{H_4SiO_4}}$ die vorliegende und Gleichgewichtskonzentration der Orthokieselsäure ($\mathrm{H_4SiO_4}$) bezeichnet. Die Abweichung der vorliegenden zur Gleichgewichtskonzentration bewirkt eine treibende Kraft zur Ausfällung (wenn $\mathsf{S} > 1$) oder Auflösung (wenn $\mathsf{S} < 1$). Es wird der Ansatz von Wendler et al. [188] verwendet, um die treibende Kraft für die Auflösung des Systems ($\Delta f^{\mathrm{Aufl.}}_{\mathrm{qw}}$) zu bestimmen, die dann als Phasenfeldparameter in den Simulationen verwendet wird. Die treibende Kraft kann mit

$$\Delta f^{\mathrm{Aufl.}}_{\mathrm{qw}} = \left(\mathfrak{c}^{\mathrm{eq}}_{\mathrm{H_4SiO_4}} - \mathfrak{c}_{\mathrm{H_4SiO_4}}\right)\frac{\Delta\mathscr{F}}{V^{\mathrm{H_2O}}_{\mathrm{m}}}, \tag{3.30}$$

modelliert werden. Dabei sind $\Delta\mathscr{F}$ die Änderung der freien Energie des Systems und $V_\mathrm{m}^{\mathrm{H_2O}}$ ist das molare Volumen von Wasser. Wenn die thermodynamische Beziehung $\Delta\mathscr{F} = \Delta\mathscr{G} - p\Delta V$ zusammen mit den Gleichungen (3.28), (3.29) und (3.30) kombiniert wird erhält man

$$\Delta f_\mathrm{qw}^\mathrm{Aufl.} = \mathfrak{c}_{\mathrm{H_4SiO_4}}^{\mathrm{eq}} \frac{(1-\mathsf{S})(RT\ln(\mathsf{S}) - p\Delta V)}{V_\mathrm{m}^{\mathrm{H_2O}}}, \tag{3.31}$$

wobei ΔV der Unterschied zwischen dem molaren Volumen von Quarz und Wasser darstellt. In den Laborexperimenten von Gratz und Bird [152] wurde für die vorliegende und Gleichgewichtskonzentration der Orthokieselsäure ein Wert von $\mathfrak{c}_{\mathrm{H_4SiO_4}} = 193$ ppm und $\mathfrak{c}_{\mathrm{H_4SiO_4}}^{\mathrm{eq}} = 385$ ppm gemessen, was einem Sättigungsindex von $\mathsf{S} = 0{,}501$ entspricht. Für die gegebenen physikalischen Bedingungen $(p, \mathfrak{c}, T)$ liegt eine treibende Kraft von $\Delta f_\mathrm{qw}^\mathrm{Aufl.} = -26881$ J/m^3 vor.

3.5.4.2 Kinetische Mobilität der Grenzfläche der wässrigen Lösung zu Quarz

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie die Mobilität mit den physikalischen Bedingungen in Verbindung gebracht werden kann. Die Geschwindigkeit der Grenzfläche der wässrigen Lösung zu Quarz v_qw während der Auflösung ist gegeben durch [143]

$$v_\mathrm{qw} = V_\mathrm{m}^\mathrm{qrz} k_+ (1-\mathsf{S}), \tag{3.32}$$

wobei $V_\mathrm{m}^\mathrm{qrz}$ das molare Volumen von Quarz und k_+ die Reaktionskonstante der Auflösung bezeichnet. Es wird der Wert von $k_+ = 2{,}09 \times 10^{-6}$ s^{-1} (oder $\log k_+ = -5{,}68$) gewählt, welcher in Worley et al. [154] bei einer Temperatur von 162°C bestimmt wurde. Dieser Wert liegt nahe an den Bedingungen der

Laborexperimente von Gratz und Bird [152] (T=166°C). Die kinetische Mobilität einer ebenen Grenzfläche ist durch

$$M_{\mathrm{qw}}^{0} = \frac{v_{\mathrm{qw}}}{\Delta f_{\mathrm{qw}}^{\mathrm{Aufl.}}} = \frac{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{qrz}} V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{H_2O}} k_{+}}{c_{\mathrm{H_4SiO_4}}^{\mathrm{eq}} \left(RT \ln(\mathsf{S}) - p\Delta V\right)}. \tag{3.33}$$

gegeben. Diese Gleichung setzt den Auflösungskoeffizienten k_{+} mit der Phasenfeldentwicklungsgleichung (3.25) und (3.26) in Zusammenhang. Es ergibt sich eine Grenzflächenmobilität von $M_{\mathrm{qw}}^{0} = 8{,}79 \times 10^{-16}\ \mathrm{m^4/J/s}$.

3.5.4.3 Wahl der Anisotropieparameter für die Auflösung von α-Quarz

Dieser Unterabschnitt zeigt das Verfahren, wie die Anisotropieparameter der Oberflächen- und kinetischen Anisotropie gewählt werden, um die Auflösung von α-Quarz in einer untersättigten Lösung zu beschreiben. Es wird die Miller Index Notation verwendet, wobei die Miller Indizes in runden Klammern eine spezifische Ebene und Miller Indizes in geschweiften Klammern die Kristallfamilie (äquivalente Ebenen) bezeichnen.

Heimann [134] hat in Auflösungsexperimenten von β-Quarz in verschiedenen Schmelzen die Auflösungsformen von unterschiedlichen Wachstumsformen aus beschrieben. Dabei entspricht die *Type A* Wachstumsform der eines dipyramidialen Hexagons (siehe Abb. 3.6). Diese hexagonale Wachstumsform wird auch bei gewissen α-Quarz Kristallen beobachtet, wenn die Wachstumsraten der pyramidalen Facetten r (z. B. $\{01\bar{1}1\}$) und z (z. B. $\{1\bar{1}01\}$) ähnlich sind

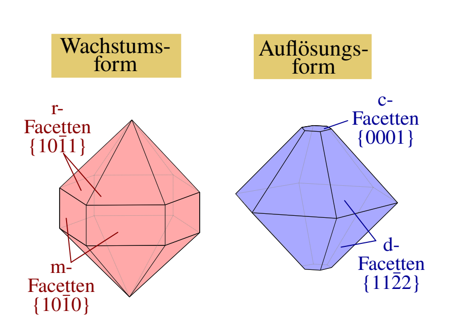


Abbildung 3.6: Gewählte Auflösungs- und Wachstumsform für α-Quarz.

und sich nicht mehr unterscheiden [110, 248]. Als Wachstumsform für α-Quarz wird diese hexagonale dipyramidiale Kristallform mit den m- (z. B. $\{10\bar{1}0\}$) und r- (z. B. $\{10\bar{1}1\}$) Facetten verwendet. Für die Auflösungsform wird die Form mit c- ($\{0001\}$) und $\{11\bar{2}2\}$, $\{11\bar{2}\bar{2}\}$ Facetten aus der Arbeit von Heimann [134] verwendet, wobei diese Form für β-Quarz (Type A in dessen Abb. 9) aufgestellt wurde (siehe Abb. 3.6). Da für α-Quarz keine genau beschriebene Auflösungsform vorhanden ist und die Wachstumsform der beiden Quarzpolymorphe gleich ist, wird die Auflösungsform von β-Quarz für α-Quarz verwendet. Der Einfachheit halber werden die Facetten mit den Miller Indizes $\{1122\}$ in der weiteren Arbeit als d-Facetten gekennzeichnet.
Im Folgenden wird die in Abschnitt 3.5.3 vorgestellte Methodik verwendet, um die Anisotropieparameter für α-Quarz zu bestimmen.

Parameter für die Anisotropie der Oberflächenenergie

Für die gewählte Auflösungsform von α-Quarz (Abb. 3.6) werden die Vektoren der kapillaren Anisotropie (orangene Pfeile in Abb. 3.7a) so gewählt, dass die Oberflächenenergie der c- und d-Flächen gleich groß ist (siehe Tab. 6.4). Der daraus resultierende Polarplot der Oberflächenenergie ist in Abbildung 3.7a dargestellt.

Wahl der anisotropen kinetischen Mobilität

Wie zuvor erläutert, wird die kinetische Anisotropie für die Beschreibung der relativen Geschwindigkeit der einzelnen auftretenden Facetten verwendet. Hier wird die Kalibrierung der jeweiligen Parameter gezeigt, um das Auflösungsverhalten von α-Quarz richtig abzubilden. In Liepmann [145] wird das relative Verhältnis der Basalebene (c-Facette) zu prismatischen m-Facette beschrieben: $v_c/v_m = 6$ (auch in [153] vermerkt). Zudem wird für die relative Geschwindigkeit der prismatischen r-Facette zur m-Facette in verschiedenen alkalischen Lösungen in Laborexperimenten [152] ein Bereich von v_r/v_m =1,37 –

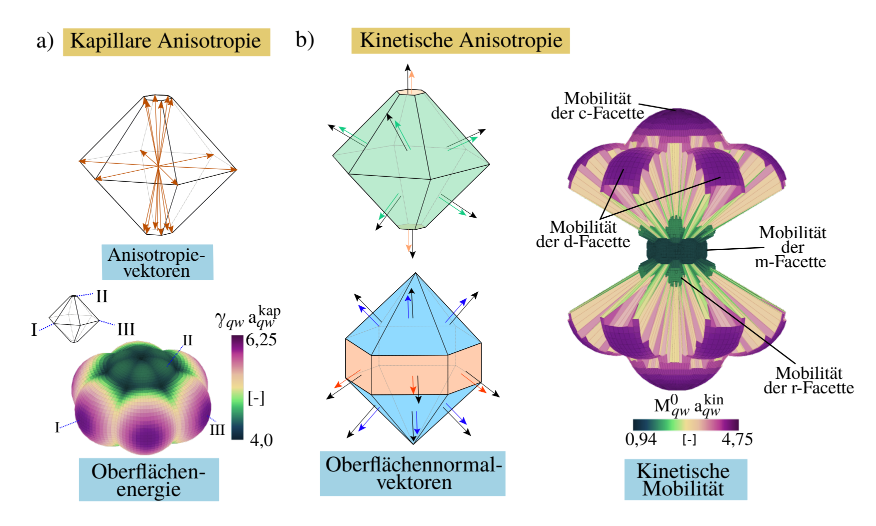


Abbildung 3.7: a) Vektoren der dreidimensionalen Auflösungsform (oben) und der dazugehörige Polarplot der Oberflächenenergie (unten). b) Kombination der paarweisen Normalvektoren der Facetten der 3D-Auflösungs- und Wachstumsform (links) und der dazugehörige Polarplot der kinetischen Mobilität (rechts).

1,44 angegeben. Die Größenordnung der einzelnen Facettengeschwindigkeiten ist zudem auch übereinstimmend mit denen aus Ostapenko und Mitsyuk [159]. Für die d-Facette konnte in der Literatur kein Wert für die Geschwindigkeit gefunden werden. Die Auflösungsexperimente von einkristallinen α-Quarz von Hurst [52] zeigen, dass der Kontaktpunkt bei dem Kanten (d-Facetten in α-Quarz) und Ecken (c-Facetten in α-Quarz) zusammentreffen sich schneller auflösen als die prismatischen Flächen mit niedrigerem Index (m-Facette in α-Quarz). Diese Anordnung ist auch in Übereinstimmung mit der PBC Theorie (Abschn. 2.1.1), die besagt, dass S- (d-Facette in α-Quarz) und K-Flächen (c-Facette in α-Quarz) sich schneller auflösen als die flachen F-Facetten (m- und r-Flächen in α-Quarz). Zudem weisen die K-Facetten eine schnellere Auflösungsgeschwindigkeit als die S-Flächen auf, da bei ersteren kein PBC Vektor vorliegt. Basierend auf dieser Anordnung der Flächen wird eine relative Geschwindigkeit von $v_d/v_m = 4$ für die d-Fläche gewählt.

Es wurden mehrere Kalibrierungsrechnungen mit einem Quarz Einkristall

durchgeführt und die Parameter im Tupel $\mathcal{A}$ zu bestimmen, sodass die gewählten relativen Geschwindigkeiten der einzelnen Facetten abgebildet wird (siehe Kapitel 6). Die paarweisen Vektoren der kinetischen Anisotropie mit dem resultierenden Polarplot sind in Abbildung 3.7b dargestellt.

3.5.5 Einbeziehung der Einflüsse einer Strömung auf die Auflösungsgeschwindigkeit

In diesem Unterabschnitt wird die Modellierung der Mobilität dargestellt, die mit einer Strömungsgeschwindigkeit gekoppelt ist. Diese direkte Kopplung der Strömungsgeschwindigkeit mit der Mobilität ermöglicht die Einbeziehung der Fluidgeschwindigkeit auf die Phasenentwicklung ohne dass eine rechenintensive Konzentrationsgleichung mit Diffusion und Advektion gelöst werden muss. Die Auflösungsgeschwindigkeit kann wie in Abschnitt 2.1.4.2 beschrieben von einem vorliegenden Strömungsfeld abhängig sein. Um diesen Effekt einzubeziehen kann die Mobilität der Phasenumwandlung mit der Strömungsgeschwindigkeit direkt zu

$$M_{sl}(\hat{\boldsymbol{n}}_{sl},\mathbf{v}) = M_{sl}^{0} a_{sl}^{kin}(\hat{\boldsymbol{n}}_{sl}) + M_{sl}^{\mathrm{v}}(\mathbf{v}) \tag{3.34}$$

erweitert werden, wobei der erste Term die bereits verwendete anisotrope Mobilität ist und der zweite Term die strömungsabhängige Mobilität $\mathrm{M}_{sl}^{\mathrm{v}}(\mathbf{v})$ ist. Diese ist durch

$$M_{sl}^{\mathrm{v}}(\mathbf{v}) = \varsigma \frac{\phi_s |\mathbf{v}|^{\iota}}{\varepsilon} \tag{3.35}$$

gegeben. Darin ist $\mathbf{v}$ die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids, ϕ_s der Volumenanteil des Kristalls in der diffusen Grenzfläche, ε der Längenparameter, ς ein Verstärkungsfaktor und ι die Potenz.
Für den Verlauf einer Strömung entlang der diffusen Grenzfläche wird der Ansatz von Beckermann et al. [249] verwendet. Das Strömungsprofil entlang der Grenzfläche in einer Kanalströmung und der Verlauf der strömungsabhängigen

Mobilität ist in Abbildung 3.8 für unterschiedliche Gitterweiten Δx dargestellt, wobei zu sehen ist, dass die Mobilität für die gezeigten Fälle nahezu übereinstimmt.

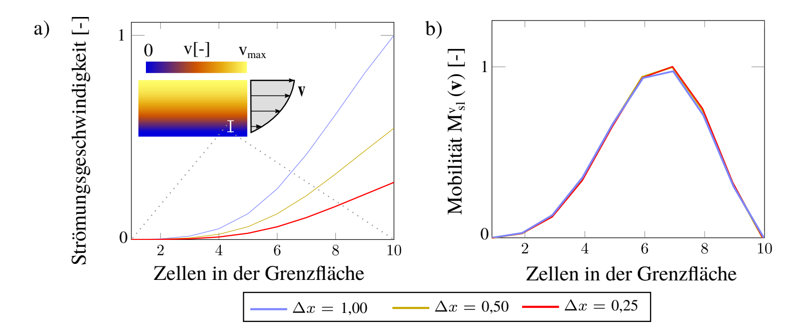


Abbildung 3.8: a) Strömungsgeschwindigkeit entlang der diffusen Grenzfläche für verschiedene Δx. Strömungsprofil im Kanal ist im kleinen Ausschnitt dargestellt (nur untere Hälfte). b) Mobilität $M^v_{sl}(\mathbf{v})$ mit verschiedenen Δx zeigt ähnlichen Verlauf in der Grenzfläche. Beide Werte sind auf ihren maximalen Wert normiert.

4 Bildung von Mineraladern in Kalkstein

In diesem Kapitel wird das Kristallwachstum in offenen Rissen und die daraus resultierende Bildung von Kalzitadern in unterschiedlichen Kalksteinarten untersucht. Hierbei werden explizit Kalzitadern betrachtet, die, nachdem sie vollständig zusammengewachsen sind, nicht mehr reaktiviert werden (*single-seal*). Insbesondere wird auf den Einfluss der Heterogenität der Bruchfläche und deren Auswirkung auf die entstehende Mikrostruktur eingegangen. Dabei können die unterschiedlichen Bruchflächen (inter- vs. transgranular), wie in Abschnitt 2.1.3.1 diskutiert, aufgrund von auftretenden Tonbeschichtungen unterschiedlich schnell wachsen. Teile der vorgestellten Ergebnisse in diesem Kapitel sind in den Journal Artikeln [121, 124] veröffentlicht.

Zuerst werden in Abschnitt 4.1 die Modellierungsannahmen diskutiert und das Verfahren zur Erzeugung der Simulationsgebiete erläutert. Danach wird in Abschnitt 4.2 die Bildung von weit-blockigen Kalzitadern in Mikrit diskutiert und quantitativ mit experimentellen Messungen verglichen. Zudem wird dort auch die Durchströmung von 3D-Strukturen in Zwischenstadien des Kristallwachstums gezeigt. Anschließend folgt in Abschnitt 4.3 die Erweiterung der Kalzitaderbildung auf unterschiedliche Kalksteinarten und in Abschnitt 4.4 folgt eine Einordnung der präsentierten Ergebnisse.

In diversen Abbildungen in diesem Kapitel werden Ausschnitte von Simulationen gezeigt, um die Ergebnisse kompakt darzustellen und ausgewählte Aspekte der Mineraladerbildung genauer zu beleuchten. Die Bilder der vollständig zusammengewachsenen Mineraladern mit Zwischenstadien des Wachstums sind im Begleitmaterial [250] zu finden.

4.1 Modellierung des Kristallwachstums in offenen Rissen

In den Kristallwachstumssimulationen wird angenommen, dass die Anlagerungskinetik der Moleküle aus dem Fluid an die Kristalle langsam im Vergleich zur Durchflussgeschwindigkeit des Fluids ist. Da die Größe des Simulationsgebiets im Bereich von μm bis mm Bereich liegt, kann davon ausgegangen werden, dass das vorliegende Fluid auf der betrachteten Skala annähernd konstant übersättigt ist und die Konzentration homogen im gesamten Simulationsgebiet verteilt ist. Aufgrund der langsamen Anlagerung der Atome im Kristallgitter ist die Ausfällung und nicht die Diffusionsgeschwindigkeit der raten- beziehungsweise zeitlimitierende Prozess, was bedeutet, dass eine konstante treibende Kraft angenommen werden kann und eine Diffusionsgleichung nicht explizit berechnet werden muss.
In den Simulationsstudien werden die Parameter in Tabelle A.1 im Anhang verwendet, die als Größen in die Phasenfeldmodelle eingehen. Dabei sind die Parameter so gewählt, dass eine numerisch stabile Simulation gewährleistet ist

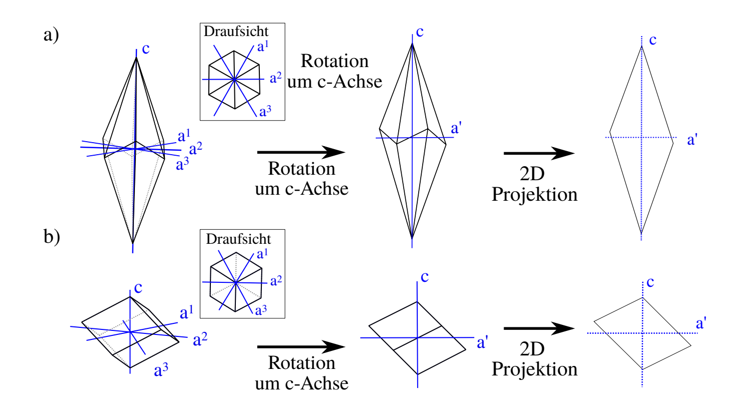


Abbildung 4.1: Repräsentative Kristallformen von Kalzit, die in diesem Kapitel verwendet werden: a) Scalenohedrale und b) rhombohedrale Form in 3D dargestellt mit den kristallographischen Achsen. Die 3D-Form wird rotiert und dann in die Ebene für die 2D-Simulationen projiziert.

und gleichzeitig die Rechenzeit minimiert wird. Sobald zusätzliche physikalische Parameter (wie z. B. chemische Zusammensetzung, Druck, Temperatur des Fluids) verfügbar und bekannt sind können die dimensionslosen Simulationsparameter mit physikalischen Werten in Zusammenhang gebracht werden. Dies ermöglicht dann eine quantitativere Aussage über die Wachstumskinetik (wie in [188, 190]).

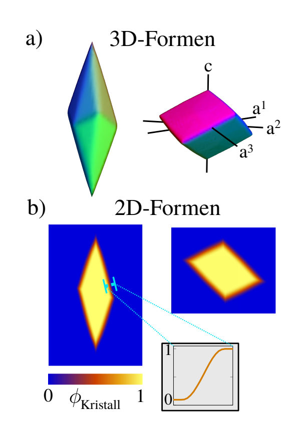


Abbildung 4.2: Scalenohedrale und rhombohedrale Form in a) 3D und b) 2D.

Die Hauptbestandteile von Kalkstein sind Kalzit, Dolomit und Aragonit. Diese Minerale können je nach Umgebungsbedingungen in der Natur eine Vielzahl von unterschiedlichen Kristallformen aufweisen [109]. In diesem Kapitel wird Kalzit verwendet, da dieses Mineral am häufigsten in Kalkstein vorkommt. Die vorkommenden Kalzitkristallformen können durch unterschiedliche Parameter wie Temperatur, Übersättigung und Unreinheiten des Fluids beeinflusst werden [100, 251–253]. In dieser Arbeit wird die rhombohedrale und scalenohedrale Kristallform verwendet, da diese häufig in der Natur vorkommen [254, 255]. Für die rhombohedrale Form werden die Vektoren (in Gl. (3.5) und (3.7)) aus Prajapati et al. [189] mit einem c/a-Achsenverhältnis von 0,86 verwendet. Für die scalenohedrale Form wird ein c/a-Achsenverhältnis von 3,41 in der 3D-Form gewählt (z. B. [256–258]), wobei dazu die c-Achse gestreckt wird. Die simulierten scalenohedralen und rhombohedralen Kristalle in 3D und die verwendeten Projektionen, die in den 2D-Simulationen verwendet werden sind in Abbildung 4.1 und 4.2 dargestellt. In den zweidimensionalen Projektionen liegt das c/a’ Achsenverhältnis bei 1,02 für die rhombohedrale und bei 3,32 für die scalenohedrale Kristallform (in Abb. 4.1c).

Um Rechnungen in Gebieten mit einer großen Anzahl von Körnern (von 890 bis 14.660 Körner) durchführen zu können und dabei den Rechenaufwand so

niedrig wie möglich zu halten sind die meisten Simulationen in diesem Kapitel in 2D durchgeführt. Mit Hilfe der 2D-Simulationen können die meisten Aspekte der Mikrostrukturentwicklung abgebildet werden, jedoch wird der Kristall entsprechend seiner kristallographischen Orientierung vereinfacht nur in der Simulationsebene rotiert und die Wachstumsrichtung in der dritten Richtung nicht mitberücksichtigt (aus der Ebene heraus). Eine Erweiterung der Phasenfeldmodellierung in 3D ist prinzipiell möglich, jedoch ist dies mit steigenden Rechenaufwand verbunden. In diesem Kapitel wird eine Modellierung in 3D in Abschnitt 4.2 und 4.3.9 exemplarisch gezeigt.

Die Korngröße in unterschiedlichen Arten von Kalkstein kann stärker variieren und auf unterschiedlichen Skalen liegen (z. B. kristalliner Kalkstein in mm Bereich; Mudstone in μm Bereich [120]). Deswegen wird die Rissöffnung (Apertur) in allen Simulationen mit Hilfe der dimensionslosen Größe D_m ausgedrückt und normiert, wobei D_m der durchschnittlichen Korngröße des Nebengesteins entspricht. Dies ermöglicht eine bessere einfachere Vergleichbarkeit der simulierten mit natürlichen Mineraladern in Kalkstein.

Erzeugung der Simulationsgebietes

Für die Erstellung der Initialkornstruktur der 2D- und 3D-Simulationen wird ein Verfahren mit folgenden Schritten durchgeführt.

- Kornstruktur des Kalksteins wird mit einem Voronoi Algorithmus erzeugt. Die Kornorientierung sind zufällig verteilt.
- Optional: Kombination von verschiedenen Gebieten mit unterschiedlich großen Körnern (z. B. für Wackestone)
- Einsetzung des Risses in die Kornstruktur. Dieser trennt die Körner entweder inter- oder transgranular.
- Kornstruktur unterhalb des Risses wird senkrecht nach unten verschoben bis die gewünschte Apertur erreicht ist (z. B. 4 D_m)

Die Öffnung des Risses wird in einem einzigen Schritt durchgeführt und anschließend wird das Kristallwachstum initiiert, was einer schnelleren Öffnungs- als Kristallwachstumsrate entspricht. Die Simulation endet sobald der Riss komplett zusammengewachsen ist.
Die 2D-Simulationsgebiete in Abschnitt 4.2 haben eine Größe von 2500 Zellen in x-Richtung und 145, 159, 166, 174, 204, 262, 321 und 380 Zellen in y-Richtung für die jeweiligen Aperturen von 0,5, 1, 1,5, 2, 4, 8, 12 und 16 D_m (Abb. 4.3b). Das 3D-Gebiet hat eine Größe von 599x250x[80,116,279] Zellen für die Aperturen von 2, 4 und 8 D_m (Abb. 4.3d). Die Randbedingungen sind am oberen und unteren Rand so gesetzt, dass der Phasenfeldgradient null ist und an den anderen Rändern ist eine anisotrope Randbedingung gesetzt, die dafür sorgt, dass die Kristallform erhalten bleibt. Dazu wird die Phasenfeldevolutionsgleichung modifiziert, damit sowohl der Gradient des Ordnungsparameters als auch die Divergenz der nach dem Phasenfeldgradienten abgeleiteten Gradientenenergiedichte am Rand gleich null sind [259]. Die Simulationsgebiete von Abschnitt 4.3 sind in den jeweiligen Teilabschnitten beschrieben, wobei die Randbedingungen unverändert bleiben.

4.2 Bildung von Mineraladern in Mikrit – Entstehung von weit-blockigen Kristallen

In bisherigen numerischen Studien zum Kristallwachstum in offenen Rissen wurde die Phasenfeldmethode noch nicht quantitativ mit natürlichen Mineraladerstrukturen verglichen. In diesem Abschnitt wird die Phasenfeldmethode für die Simulation von weit-blockigen Kristallen in natürlichen Kalzitadern aus Somerset (England) angewendet, wobei die natürlichen Strukturen nachgebildet werden und die Simulationen einen besseren Einblick in deren Entstehungsmechanismus liefern.
In diesem Abschnitt imitiert die Form des Risses einen natürlichen Bruch in

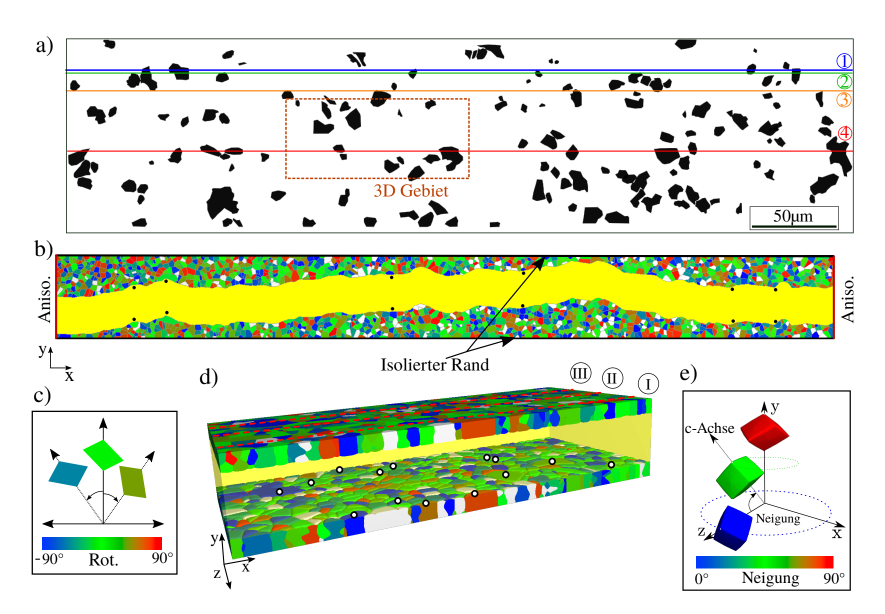


Abbildung 4.3: a) Verteilung der transgranular gebrochenen Kalzitkörner der im Laborexperiment erzeugten Bruchfläche [35, 124]. Die vier dargestellten Profillinien werden in den 2D-Simulationen (in Abb. 4.4a)) verwendet, wobei der Anteil der transgranularen Fläche in den jeweiligen Linien unterschiedlich groß ist (Tab. 4.1). Die Position der Bruchfläche in der 3D-Simulation ist mit dem Rechteck gekennzeichnet. b) Simulationsgebiet der 2D-Simulation entlang der roten Linie in a). Die transgranular gebrochenen Körner treten sowohl in der oberen als auch in der unteren Bruchfläche auf und sind mit einem schwarzen Punkt markiert. c) Farblegende zeigt die kristallographische Orientierung in b). d) 3D-Setup mit gelber Flüssigphase und inerten (grauen) Körnern. Die Linien I-III markieren die Ausschnitte in Abb. 4.6. Periodische Randbedingungen sind in x- und z-Richtung angebracht. e) Farblegende zeigt die Orientierung der Kristalle in d).

Mikrit (aus Dünnschliff extrahiert). Die 2D-Simulationen werden entlang verschiedener Profillinien durchgeführt (Abb. 4.3a), die die Position der transgranular gebrochenen Körner angeben, welche aus einem Laborbruchexperiment mit Mikrit entnommen sind [35]. Die jeweilige prozentuale Verteilung entlang der einzelnen Linien ist in Tabelle 4.1 angegeben.
Die Aderkristalle wachsen expitaxial auf den Kalzitkörnern des Nebengesteins

in den offenen Riss. Das Kristallwachstum wird mit einer anisotropen Oberflächenenergie und Mobilität modelliert, was die Bildung von Kristallfacetten bewirkt, die der Kristallsymmetrie von rhombohedralen Kalzit entsprechen. Basierend auf mikrostrukturellen Beobachtungen (Abschnitt 2.1.3.1) kann es vorkommen, dass das Kristallwachstum von Kalzit in den offenen Rissen schneller auf frisch gebrochenen transgranularen Mikrorissen und langsamer auf intergranular gebrochenen Körnern abläuft. Die intergranular gebrochenen Körnern können mit Tonmineralen bedeckt sein [37, 260, 261], was zur Absenkung der Wachstumsgeschwindigkeit führt, wohingegen die Bruchflächen der transgranular gebrochenen Körner frisch ist (entlang von Spaltebenen) und die Wachstumsgeschwindigkeit nicht eingeschränkt ist. Eine Wachstumsratendifferenz kann bei intergranular gebrochenen Körnern auftreten, wenn der Riss durch die Tonschicht läuft und eine partielle oder vollständige Tonbeschichtung auf dem Kalzitkorn hinterlässt. Diese hinterlassene (partielle) Tonbeschichtung behindert die Ausfällungsgeschwindigkeit im Vergleich zu unbeschichteten transgranular gebrochenen Körnern (saubere transgranulare Mikrorisse). Es kann auch vorkommen, dass keine Differenz der Wachstumsgeschwindigkeit auftritt, wenn der Riss beispielsweise zwischen Kalzitkorn und Tonablagerung verläuft oder die Tonbeschichtungen des Kalzitkörner bereits durch vorherige Zementation des Porenraums überwachsen sind.
Die reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit der intergranular gebrochenen Körner wird durch eine Absenkung der solid-liquid Grenzflächenmobilität $M^0_{\text{IFG-liq}}$ modelliert, wobei der Faktor $\xi = M^0_{\text{TFG-liq}} \;/\; M^0_{\text{IFG-liq}}$ das Verhältnis zwischen der solid-liquid Grenzflächenmobilität von intergranular zu transgranular gebrochenen Körnern beschreibt. In den kommenden Abschnitten werden diese beiden Bruchtypenarten als TGKs und IGKs (*t*rans/*i*ntergranular *g*ebrochene *K*örner) abgekürzt. Dabei beschreibt ein höheres ξ eine größere Differenz der Wachstumsraten und $\xi = 1$ bedeutet keine Wachstumsratendifferenz. Bei Fremdmineralen auf denen kein epitaxiales Kalzitwachstum auftritt (inerte Flächen) ist die Mobilität auf null gesetzt ($\xi = \infty$).

In den nächsten Abschnitten wird mit dem Ausdruck *kristallographisch kontrollierter* Wachstumskonkurrenz der Fall bezeichnet, bei dem vorteilhaft orientierte Kristalle ungünstig orientierte Kristalle überwachsen und deren Wachstum beenden. Im Gegensatz dazu wird als *Risstyp kontrollierte* Wachstumskonkurrenz der Fall gekennzeichnet, in dem $\xi > 1$ ist und langsam wachsende IGK von schneller wachsenden TGK überwachsen werden.

Tabelle 4.1: Verhältnis der einzelnen Bruchflächentypen entlang der Profilinien 1-4 in Abb. 4.3a die in den Simulationen verwendet wurde.

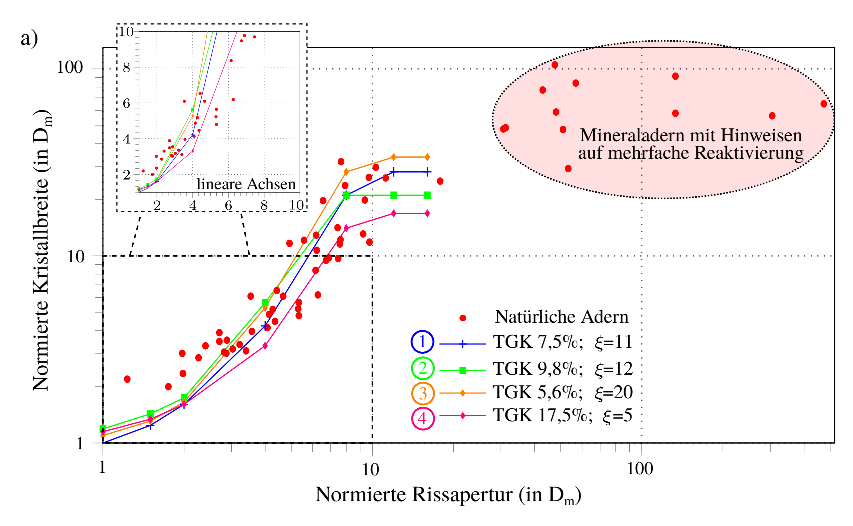
Bruchtyp	Profillinie 1	Profillinie 2	Profillinie 3	Profillinie 4
Transgranular	7,5%	9,8%	5,6%	17,5%
Intergranular	81,8%	79,8%	83,6%	72,9%
Fremdminerale	10,7%	10,4%	10,8%	9,6%

Tabelle 4.2: Modellierungsparameter in den Strömungssimulationen

Modellierungsparameter	**Wert**
Dynamische Viskosität μ_d	0,9087
Dichte ρ	1
Druckabfall entlang z-Achse	2×10^{-4}
Reynoldszahl Re	0,01

Vergleich der simulierten zu natürlichen Kalzitadern in Mikrit

Die in Spruženiece et al. [35] analysierten Mikroadern weisen ein gemeinsames Verhältnis der Apertur (A) zur durchschnittlichen Breite der Kristalle (W)



b) Kalzitmikroader (Apertur 8 D_m) aus Lilstock

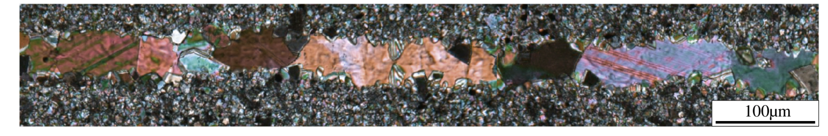


Abbildung 4.4: Vergleich der Phasenfeldsimulationen mit Messungen aus natürlichen Kalzitadern in Mikrit. a) Die weit-blockigen Kalzitadern aus der Umgebung von Somerset (UK) zeigen das spezifische Verhältnis von Apertur zu Kristallbreite. Die beiden Größen sind mit dem Korndurchmesser der Mikritkörner normiert. b) Eine natürliche Kalzitader mit weit-blockigen Kristallen ist im Schliffbild (optisches Mikroskop mit gekreuzten Polfiltern) zu sehen (mit Genehmigung aus [124] adaptiert).

auf, die in der Adermitte gemessen wurde (rote Punkte in Abb. 4.4a). In den dünnsten Mineraladern sind A und W ähnlich groß, die Kristallbreite steigt hier linear mit der Apertur an (Abb. 4.4a). Bei den Adern, die größer als A $\geq\approx 4\,D_m$ sind ändert sich das Verhältnis W/A langsam zu zwei. Sobald A$\geq\approx$ 10 D_m ist die Kristallbreite W unabhängig von A. Bei den Aperturen A $\leq\approx 4\,D_m$ sind die Kristalle in der Mineralader weitgehend gleichmäßig groß, wobei ab A $> 4\,D_m$ die Kristalle bis zu 10 mal so breit wie hoch sein können.

Der Verlauf des Verhältnisses W/A in den Phasenfeldsimulationen zeigt eine

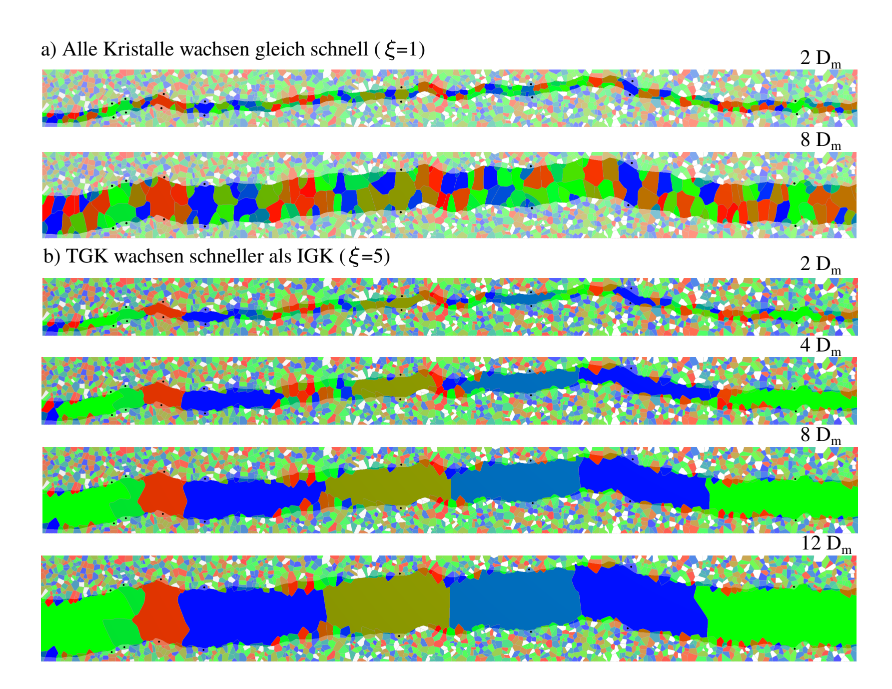


Abbildung 4.5: Die Mikrostruktur der simulierten 2D-Kalzitadern für unterschiedliche Aperturen (in D_m), wobei die Profillinie mit 9,8% transgranularen Körnern verwendet wurde. Die unterschiedlichen Farben der Körner geben die jeweilige Orientierung an (siehe Abb. 4.3).

gute Übereinstimmung mit den Messungen der natürlichen Mineraladern (siehe Abb. 4.4a). Eine größere Apertur des offenen Risses führt zu breiteren Kristallen. Solange keine *Risstyp kontrollierte* Wachstumskonkurrenz auftritt ist die maximale Kristallbreite von der Anfangsverteilung der schneller wachsenden TGK im Vergleich zu langsamer wachsenden IGK abhängig. Zudem wird der Verlauf der W/A Kurve vom Wachstumsratenunterschied ξ beeinflusst, wobei größere ξ's in breitere Kristalle resultieren. In Abbildung 4.5 ist zu erkennen, dass sich unabhängig von der Rissapertur nur weit-blockige Kristalle bilden, wenn ξ>1 gewählt wird. Andernfalls (ξ=1) besteht die Mineralader aus blockigen Kristallen und zeigt Anzeichen von kristallographisch kontrollierter Wachstumskonkurrenz und es ist eine Mittellinie klar erkennbar. Eine

Vergrößerung der Apertur führt dann zu weniger und breiteren elongiert blockigen Kristallen im Aderinneren (siehe z. B. [108]). In den Simulationen in denen ξ>1 gewählt wird, überwachsen die schnell wachsenden Kristalle der transgranular gebrochenen Körner ihre intergranularen Nachbarkristalle in der Nähe des Aderrandes (Risstyp kontrollierte Wachstumskonkurrenz). Bei kleinen ξ's und kleinen Aperturen (<2 D_m) kann es passieren, dass sich die meisten langsam wachsenden Kristalle in der Adermitte treffen und die seitliche Ausdehnung der schnell wachsenden Kristalle blockieren. Im Falle eines großen Wachstumsratenunterschieds ($\xi \approx$20) werden die langsamen intergranularen Kristalle nahezu unmittelbar am Aderrand überwachsen und die Breite der weit-blockigen Kristalle bleibt nahezu unabhängig von der Rissapertur (siehe Bilder im Begleitmaterial [250] und Abschn. 4.3.4).

Neben den 2D-Simulationen wurde auch das Kristallwachstum in einem 3D-

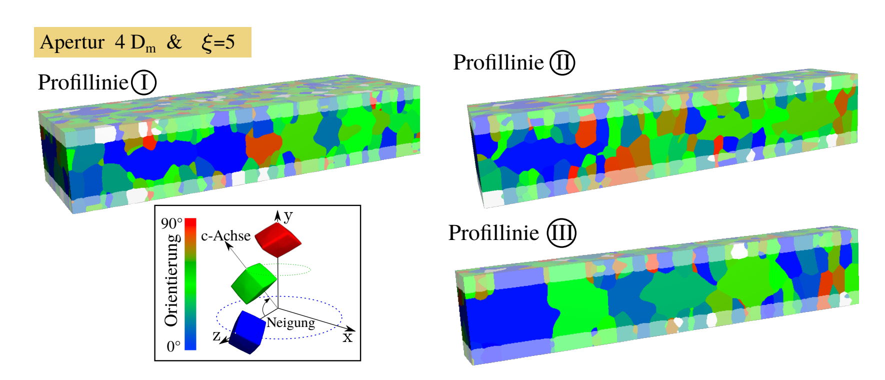


Abbildung 4.6: Simulationsergebnisse der Versiegelung von Mikrit in 3D. Die Verteilung der schnell wachsenden Kristalle ist vom Laborbruchexperiment übernommen (Abb. 4.3a) und die Querschnitte entlang der Profillinien in Abbildung 4.3d sind dargestellt. An den Rändern und bei Profillinie 2 und 3 sind die TGK weiter entfernt und es treffen sich viele IGK in der Adermitte.

Gebiet modelliert, was in Abbildung 4.6 dargestellt ist. Die Mikrostrukturentwicklung der 3D-Simulationen verläuft nahezu gleich wie in den 2D-Gebieten. In den 3D-Gebieten kommt es zusätzlich zum Wachstum in alle Raumrichtungen, was dazu führt, dass die TGK etwas früher von den IGK im Wachstum

gestoppt werden und die Kristalle weniger breit als in den 2D-Gebieten sind. In repräsentativen Zwischenstadien der partiell versiegelten Struktur wird eine Strömungssimulation durchgeführt (Stokesgleichungen (3.9)). Die Entwicklung der Porosität und die Durchströmung während drei Stadien der Versiegelung ist in Abbildung 4.7a-c zu sehen (Simulationsparameter in Tab. 4.2). In den frühen Stadien der Versiegelung (links) tritt eine sehr hohe Permeabilität mit hoher Fluidgeschwindigkeit auf. Mit fortschreitender Versiegelung (Mitte) wachsen die zwei Kristallfragmente der TGK in der Bruchmitte zusammen, bilden dabei Kristallbrücken und expandieren dann seitlich. Bis zirka 50% der Mittellinie/fläche mit Kristallen ausgefüllt sind bleiben die Fluidwege und Poren weitgehend frei zugänglich. Danach ändert sich die Porosität (isolierte Poren entstehen) und die Permeabilität fällt ab (rechts).

4.3 Erweiterung der Mineraladerbildung auf unterschiedliche Arten von Kalkstein

Im vorherigen Abschnitt wurde die quantitative Abbildung der Korngröße in natürlichen Mikritadern mit den Phasenfeldsimulationen gezeigt. In diesem Abschnitt werden einzelnen Parameter die sich auf die Mikrostrukturentwicklung auswirken genauer untersucht und die Ergebnisse auf unterschiedliche Typen von Kalkstein verallgemeinert.
Dabei wird der Einfluss folgender Parameter auf die Entwicklung der Mineraladermorphologie untersucht: Apertur, Risstyp, Korngrößenverteilung, Kristallform und mineralogische Zusammensetzung des Kalksteins. Eine Übersicht der Kombinationen der einzelnen Parameter in den nachfolgenden Abschnitten ist in Tabelle 4.3 gegeben.

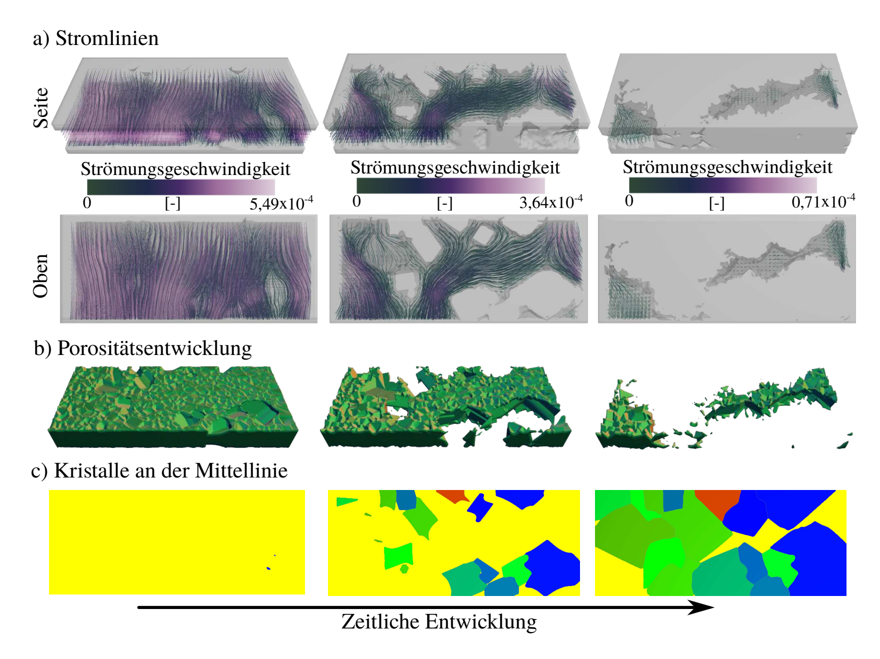


Abbildung 4.7: Zeitliche Entwicklung der 3D-Struktur von links nach rechts: a) Stromlinien (Seiten- und Draufsicht) zeigen die Permeabilitätsentwicklung mit Strömungsgeschwindigkeit (dimensionslos) während des Kristallwachstums. b) Entwicklung der Porosität (grünlich) während der Versiegelung. c) Ebener Ausschnitt der Rissmitte zeigt die Kristalle, die bereits die Mittellinie erreicht haben.

4.3.1 Einfluss der Bruchfläche auf die Mikrostruktur

Zuerst wird der Einfluss von unterschiedlichen Risstypen (inter-, transgranularer und gemischter Riss) die in Kalksteinen auftreten genauer analysiert. Es wird angenommen, dass zwischen inter- und transgranularen gebrochenen Körnern (IGK und TGK) ein Unterschied in der Wachstumsgeschwindigkeit vorliegen kann (siehe Abschnitt 4.2). In den nächsten Abschnitten wird $\xi = 5$ gewählt, sofern nichts anderes angegeben ist. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung der Phasenfeldmodelle zu natürlichem Mikrit im vorherigen Abschnitt. Das Simulationsgebiet (160x2500Δx) für die Untersuchung der unterschiedlichen Risstypen ist in Abbildung 4.8a dargestellt. Der Anteil der

Tabelle 4.3: Variierter (x) und konstant gehaltener (-) Parameter in den einzelnen Abschnitten in Abschnitt 4.3

	Abschn. 4.3.1	Abschn. 4.3.4	Abschn. 4.3.6	Abschn. 4.3.5	Abschn. 4.3.7
Apertur	x	x	x	x	x
Risstyp	x	-	-	-	x
Kristallform	-	-	x	-	-
Fremdminerale	-	-	-	x	-
Korngrößenverteilung	-	-	-	-	x

IGK variiert im Bereich von 0% bis 100%. Es werden Simulationen mit einer Apertur von 2, 8, und 30 D_m durchgeführt. Zudem wird ein Gebiet mit einer Rissöffnung von 300 D_m mit sowohl 100% intergranularem Riss als auch mit gemischtem Risstyp (≈87% IGKs und 13% TGKs) erstellt (10000x4600Δx mit ≈ 6300 Körnern in Abb. 4.11).
In den nachfolgenden Abschnitten wird zwischen den Kristalltypen *gestreckt-äquidimensional* (Kristallhöhe (h) ungefähr gleich der Kristallbreite (b)), *gestreckt-elongiert* (b>h), (gestreckt) *weit-blockig* (b≫h), (bitaxial) *blockig* (h≈b) und (bitaxial) *elongiert blockig* (b<h) unterschieden. Dabei bedeutet *gestreckt*, dass sich zwei Kristallfragmente eines gebrochenen Kristalls erneut verbinden, die von den zwei gegenüberliegenden Risswänden stammen. *Bitaxial* bedeutet, dass sich zwei unterschiedliche Kristalle von beiden Rissseiten in der Ader treffen [1].

[1] Der Ausdruck *gestreckt* wird auch bei Mineraladern verwendet, die mehrmals wieder Aufreißen (Kapitel 5). In diesem Kapitel wird lediglich ein einmaliges Ausreißen betrachtet.

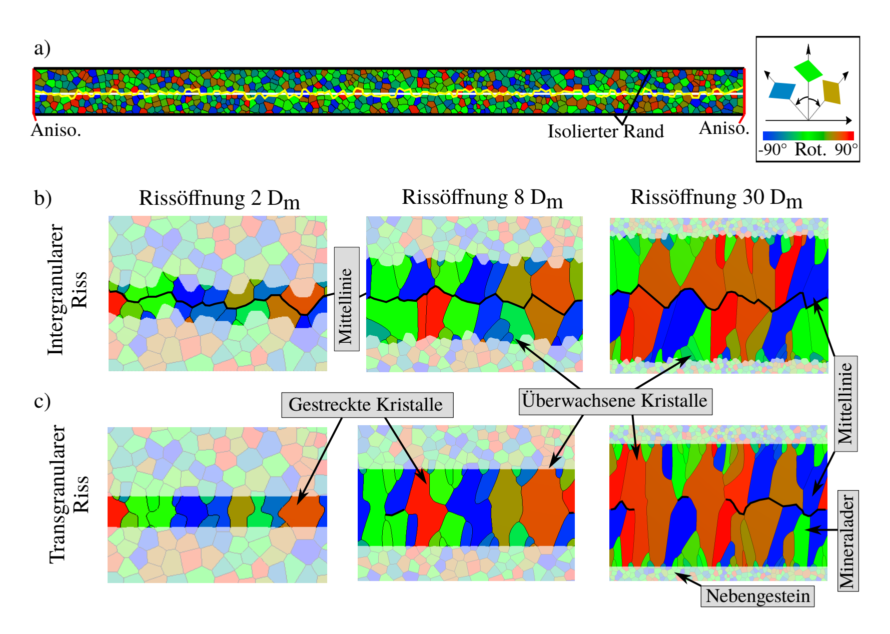


Abbildung 4.8: a) Simulationssetup von rein intergranularem (gelbe Linie) und rein transgranularem (weiße Line) Bruch mit Randbedingungen. Vollständig versiegelte Mineralader für Aperturen von 2, 8 und 30 D_m. Die Bilder zeigen repräsentative Ausschnitte der finalen Mineralader für vollständig b) intergranularen und c) transgranularen Riss (vollständige Bilder der Simulationen im Begleitmaterial [250]). Der ursprüngliche Kalkstein ist weißlich hervorgehoben, die zusammengewachsene Struktur ist ohne weißlichen Überzug dargestellt und die Mittellinie ist als schwarze Linie angedeutet. Oben rechts: Die Farblegende zeigt die Orientierung der c-Achse der einzelnen Kalzitkörner.

4.3.2 Vergleich von rein intergranularer zu rein transgranularer Rissausbreitung

Es wird die Kristallmorphologie in Riss-Versieglungsstrukturen mit den Aperturen von 2, 8, und 30 D_m untersucht, wobei ein intergranularer oder transgranularer Riss vorkommt (Abb. 4.8b,c). Wenn alle Körner entlang der Korngrenzen reißen (100% intergranular) wachsen die Kristalle euhedral auf den Körnern des Nebengesteins und es bildet sich in der Adermitte bei allen durchgeführten Versuchen eine erkennbare Mittellinie aus (siehe schwarze Linie

in Abb. 4.8b). In dieser Versuchsreihe treten keine gestreckten Kristalle auf. Bei der kleinen Apertur ($2\,D_m$) erreichen die meisten Kristalle die Adermitte, wo deren Wachstum durch Kristalle von der Gegenseite gestoppt wird. Für größer werdende Aperturen wird das Wachstum von unvorteilhaft orientierten Kristallen durch vorteilhafter orientierte Nachbarkristalle gestoppt (kristallographisch kontrollierte Wachstumskonkurrenz). In den Mineraladern mit der größten Apertur dominieren Kristalle mit elongierter und blattförmiger Morphologie und es kommt hier auch zur Bildung einer Mittellinie.
In den Mineraladern mit rein TGK verbinden sich die meisten Kristalle in der kleinsten Apertur ($2\,D_m$) mit ihrem transgranular gebrochenen Gegenstück von der anderen Bruchfläche zu gesteckten Kristallen. Mit größer werdender Apertur (z. B. $8\,D_m$) kommt es vermehrt (und dominiert schließlich) zur kristallographisch orientierten Wachstumskonkurrenz und ungünstig orientierte Kristallfragmente werden überwachsen. In manchen Regionen bildet sich eine schwach definierte Mittellinie, wenn sich nicht identische Kristallfragmente in der Adermitte treffen. Mit größerer Apertur tritt vermehrt eine Mittellinie auf, da hier mehr nicht-identische Kristallfragmente in der Adermitte aufeinandertreffen. In der $30\,D_m$ Apertur treten nur wenige gestreckte Kristalle auf und diese Kristallstruktur zeigt eine ähnliche Morphologie wie in den Mineraladern mit rein IGK bei gleicher Apertur.

4.3.3 Bruchbildung mit gemischtem Risstyp

Im Folgenden werden Simulationen mit gemischtem Risstyp analysiert, wobei das Verhältnis zwischen inter- zu transgranularem Riss variiert wird. Wie im vorherigen Abschnitt 4.2 wird eine unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit zwischen den zwei auftretenden Risstypen angenommen. Diese Wachstumsratendifferenz führt zu Risstyp kontrollierter Wachstumskonkurrenz. In Abbildung 4.9 sind repräsentative Ausschnitte der vollständig zusammengewachsenen Mineralader in einem Morphologiediagramm dargestellt. Zudem ist in Abbildung 4.10b die durchschnittliche Kristallgröße geplottet. Dafür

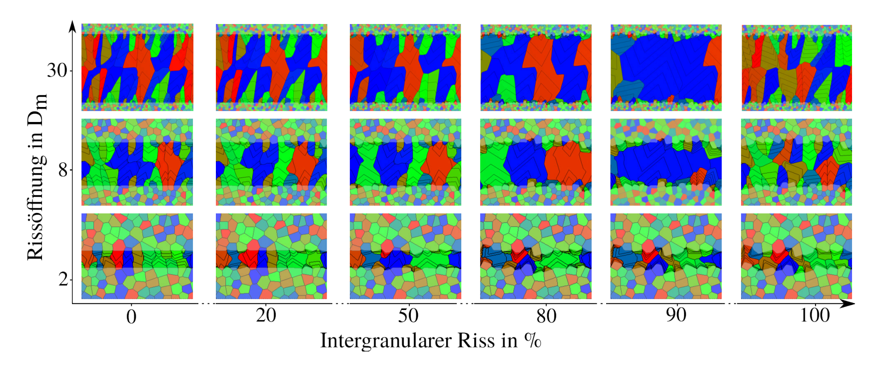


Abbildung 4.9: Simulationen mit unterschiedlichen Risstypen (ξ=5). Die Morphologiediagramme zeigen die entstandenen Mikrostrukturen mit unterschiedlicher Apertur und variierendem Anteil intergranular gebrochener Körnern. Dabei sind repräsentative Ausschnitte der vollständig versiegelten Mineraladern dargestellt. Die vollständige Bilderserie der Mikrostrukturen ist im Begleitmaterial [250] gegeben.

wurde die vertikale Simulationsgebietsgröße durch die Anzahl der auftretenden/gezählten Kristalle in der Adermitte geteilt. Die dominierende Kristallform in den Mikrostrukturen ist in Abbildung 4.10a dargestellt (Definitionen im vorherigen Abschnitt). Die kompletten vollständig versiegelten Mineraladern mit Zwischenstadien des Wachstums sind im Begleitmaterial [250] gegeben. Des Weiteren zeigt Abbildung 4.10c die Anzahl der auftretenden Kristalle (im Bezug zur Mittellinie). Dafür wurden die Mikrostrukturen in äquidistant dicke Scheiben zerteilt und die auftretenden Kristalle in den Scheiben gezählt.

In den durchgeführten Studien weisen die Kristalle eine vielfältige Morphologie auf, die von dem Verhältnis der inter- zu transgranularen Rissfläche abhängt. Es bilden sich Mineraladern mit gestreckten Kristallen bei denen sich TGK im Aderinneren berühren, falls die Apertur klein ist und die intergranulare Bruchfläche nicht über 70% liegen. Gestreckt äquidimensionale Kristalle sind in den 2 D_m und gestreckt elongierte Kristalle in den 8 D_m Aperturen auffindbar, wobei eine zunehmende laterale Expansion der TGK mit zunehmender Anzahl von IGK erkennbar ist. In Zwischenstadien der Versiegelung treten kurzzeitig Kristallbrücken auf, wenn TGK in der Adermitte aufeinandertreffen und bevor diese seitlich über die IGK wachsen. Weit-blockige Kristalle wurden nur in Simulationen beobachtet, wenn die intergranularen Segmente

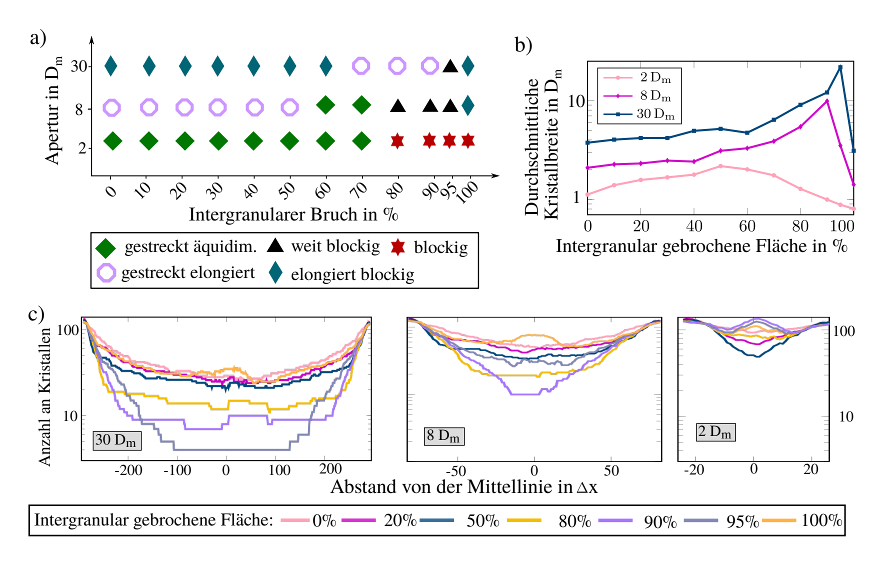


Abbildung 4.10: Analyse der Simulationen aus Abb. 4.9 mit verschiedenen Risstypen (ξ=5). a) Dominierende Kristallstruktur in den simulierten Mineraladern und b) durchschnittliche Kristallgröße (normiert mit D_m) für 0-100% intergranular gebrochener Körner. c) Anzahl der auftretenden Kristalle in den Adern (im Bezug zur Adermitte).

zwischen 80-95% (bei 8 D_m) und 95% IGK (bei 30 D_m) liegen. In der 2 D_m Rissöffnung kommt es für die gleiche Anzahl von intergranularen Bruchflächen zur Bildung von blockigen Kristallen, bei denen die IGK sich in der Adermitte treffen (Mittellinie erkennbar) und eine weitere Expansion der TGK verhindern. Elongiert blockige Kristalle bilden sich in den 30 D_m Aperturen, wo es zu kristallographisch orientierter Wachstumskonkurrenz zwischen TGK kommt und IGK früh am Aderrand überwachsen werden. In diesem Fall treten nur wenige gestreckt elongierte Kristalle auf und vermehrt elongiert blockige Kristalle.

Die Mineraladern mit einer Rissöffnung von 300 D_m (Abb. 4.11) zeigen ähnliche Mechanismen, die oben beschrieben wurden. In Simulationen mit gemischten Risstyp werden die IGK früh von den TGK überwachsen und es

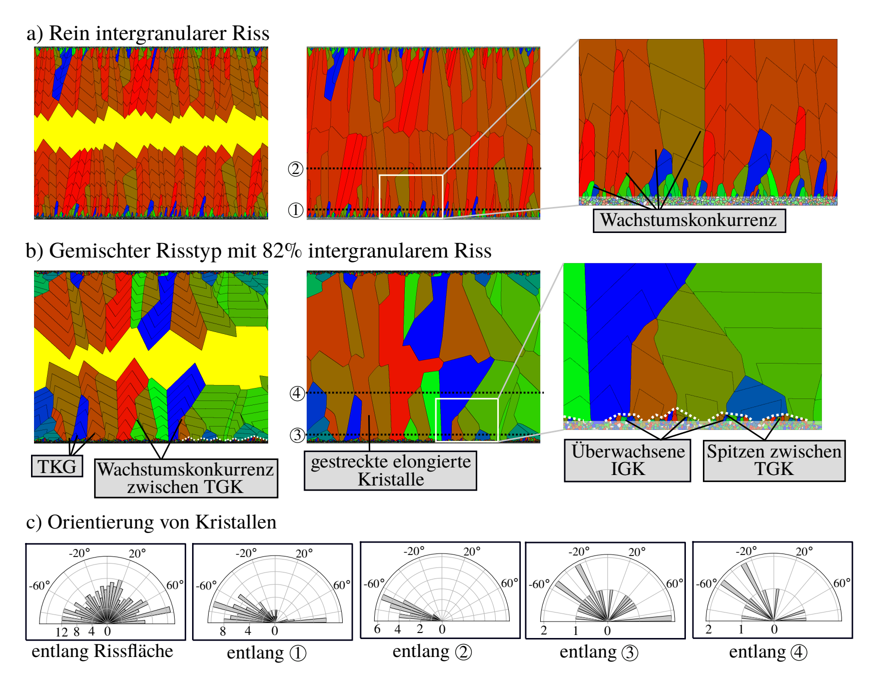


Abbildung 4.11: a) Rein intergranularer und b) gemischter Risstyp (mit ξ=5) für die 300 D_m Apertur. Links: Zwischenstadien des Kristallwachstums (schwarze Linien) mit gelber Flüssigphase. Mitte: Vollständig zusammengewachsene Mineraladern. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt der entstandenen Ader nahe dem Rand (weiße Box in Mitte). c) Rosendiagramme zeigen die kristallographische Orientierung der Kristalle (c-Achse).

kommt nur noch zu kristallographisch orientierter Wachstumskonkurrenz zwischen den TGK. Je weiter die IGK von den TGK entfernt liegen, desto mehr wachsen die IGK in den offenen Riss hinein. Dies führt zur Bildung von keilförmigen Strukturen zwischen den TGK, wobei die größten IGK in der Mitte zwischen zwei TGK liegen (weiß gepunktete Linie in Abb. 4.11b). Ein paar wenige TGK vereinigen sich in der Adermitte mit ihrem Kristallfragment von der anderen Bruchfläche und bilden gestreckt elongierte Kristalle. Die meisten Kristalle treffen in der Adermitte, ähnlich wie in den 30 D_m Aperturen, auf fremde Kristallfragmente (Mittellinie erkennbar).

Die Orientierung der Körner im Nebengestein und entlang der Profillinien 1-4 (innerhalb der Ader) sind als Windrosendiagramme in Abbildung 4.11c dargestellt. Im gemischten Risstyp expandieren die TGK seitlich über die IGK (wegen der erhöhten Mobilität) und bleiben erhalten selbst wenn sie ungünstig orientiert sind. Dies resultiert in einer inhomogenen Wachstumsfront. Im Gegensatz dazu dominieren im rein transgranularen Fall nur die günstig orientierten Kristalle, wobei die ungünstig orientierten Kristalle nahe dem Rand überwachsen werden (Abb. 4.11a und c). Hier ist die bevorzugte Kornorientierung (*lattice preferred orientation*) innerhalb der Mineralader stärker ausgeprägt (Profillinie 2) als beim gemischten Risstyp. Es bilden sich elongierte blockige und faserige Kristalle, die schmaler bleiben als beim gemischten Risstyp. Zudem erscheint die Wachstumsfront für den rein IGK Fall regelmäßiger und homogener.

4.3.4 Einfluss des Wachstumsratenunterschiedes zwischen verschiedenen Bruchflächen

Bisher wurde der relative Wachstumsunterschied zwischen TGK und IGK zu ξ=5 gesetzt. In diesem Abschnitt wird nun der Parameter ξ variiert, um dessen Einfluss auf die Kristallmorphologie genauer zu untersuchen. Dabei wird der Faktor auf ξ=1, 5, 10, 20, ∞ gesetzt. ξ=1 bedeutet, dass die IGK keine Beschichtung mit Fremdmineralen aufweisen und ∞ gibt an, dass die IGK komplett beschichtet sind und überhaupt nicht wachsen können. Die Schritte dazwischen beschreiben unterschiedliche stark beschichtete Korngrenzen. Als Aperturen werden 2, 8, 18 und 30 D_m verwendet. Abbildung 4.12 zeigt das Simulationsgebiet und die eine vollständig gefüllte Mineralader mit einer Rissöffnung von 8 D_m (220x2500Δx). Die schwarzen Punkte geben die Position der TGK an und Fremdminerale (z. B. Quarzkörner) werden hier (und in den nachfolgenden Kapiteln) gräulich eingefärbt. Das Fluid wird nur mit Kalziumkarbonat übersättigt angenommen, weswegen nur Kristalle auf den Kalzitkörnern wachsen und die Fremdminerale als inert behandelt werden.

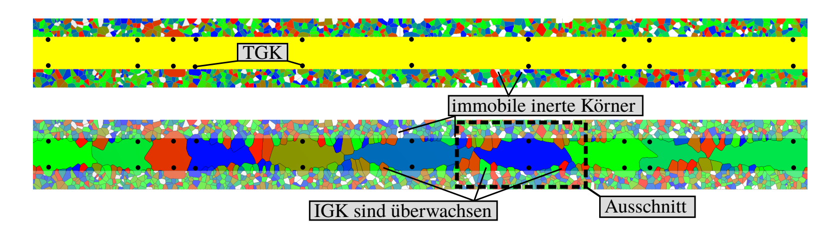


Abbildung 4.12: Simulationssetup und vollständig gefüllte Mineralader mit 8 D_m Apertur (ξ=5) mit ca. 82% intergranular gebrochenen Körnern, wobei Risstyp kontrollierte Wachstumskonkurrenz erkennbar ist. Die schwarzen Punkte deuten die transgranular gebrochenen Körner (TGK) an und Fremdminerale sind gräulich eingefärbt. Die schwarz gestrichelte Linie (unten) kennzeichnet den Ausschnitt, der in Abb. 4.13 verwendet wird.

Wenn die Kristalle auf IGK und TGK mit der gleichen Wachstumsrate wachsen (ξ=1) kommt es entweder dazu, dass zwei gegenüberliegende Fragmente eines TGK sich wiedervereinigen und sich gestreckte Kristalle bilden, oder dass sich unterschiedliche TGK oder IGK in der Adermitte treffen (Abb. 4.13). Der erste Fall hängt von der kristallografischen Orientierung des Korns ab, wobei gestreckte Kristalle sich eher bilden, wenn die schnell wachsende Kristallachse nahezu parallel zum Öffnungsvektor des Risses steht (siehe z. B. [90]).

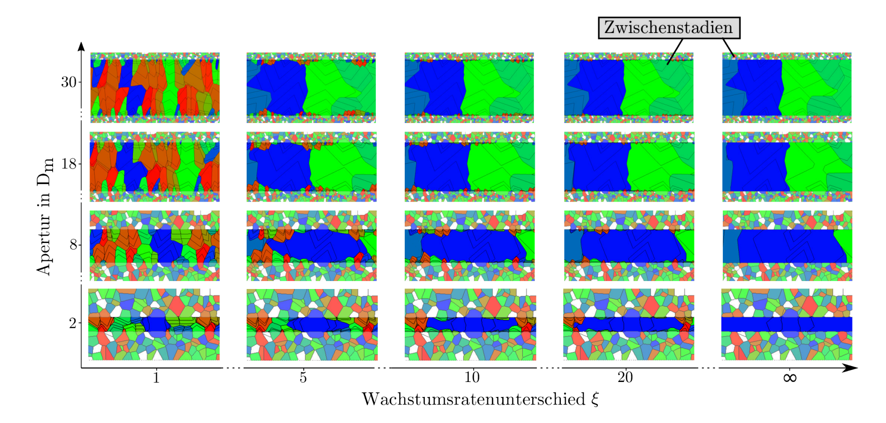


Abbildung 4.13: Morphologiediagramme mit variiertem ξ Verhältnis zwischen inter- und transgranular gebrochenen Körnern. Die schwarzen Isolinien geben die Kristallformen in Zwischenstadien des Versiegelungsprozesses an.

Im gewählten Simulationsgebiet tritt der zweite Fall häufiger auf und es bildet sich eine klar erkennbare Mittellinie in den meisten Mikrostrukturen. Die Kristallmorphologie der Mineraladern mit ξ=1 gleicht den Mikrostrukturen mit rein intergranularem Riss (Abb. 4.9a).
Sobald die Wachstumsratendifferenz ξ erhöht wird überwachsen die TGK ver-

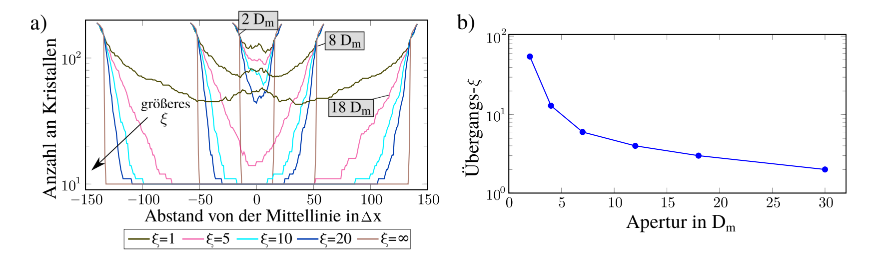


Abbildung 4.14: a) Anzahl der Kristalle in der Mineralader bezüglich der Mittellinie. b) Plot des Übergangs-ξ, wenn nur noch TGK die Adermitte erreichen.

mehrt die IGK. Die Kristallbreite in der Adermitte zeigt insbesondere bei ξ=5 eine Abhängigkeit von der Rissöffnung. Mit größerem ξ kommt es zu weniger (und dafür breiteren) überlebenden Kristallen in der Adermitte. Allerdings wird dabei der Einfluss der Rissöffnung auf die Kristallbreite verkleinert (Abb. 4.14a). In den Mineraladern, in denen die IGK gar nicht wachsen (ξ=∞) besteht keine Abhängigkeit mehr zwischen Kristallbreite und Apertur und die Kristallbreite kann aus der Verteilung der TGK abgeleitet werden.
Zusätzlich wird ein *Übergangs-ξ* bestimmt, bei dem nur noch Kristalle, die auf TGK wachsen, die Adermitte erreichen. Dementsprechend können sich nur bei ξ's, die kleiner als das Übergangs-ξ sind, IGK von den beiden Bruchflächen in der Adermitte treffen. Abbildung 4.14b zeigt diesen Wert für das Übergangs-ξ für unterschiedliche Rissöffnungen. Dieses Übergangs-ξ hängt von der Verteilung und der Anzahl der TGK ab und das geplottete Übergangs-ξ ist für diese spezielle Rissfläche bestimmt worden, die zirka 82% intergranulare Segmente aufweist.

4.3.5 Einfluss der Kristallform

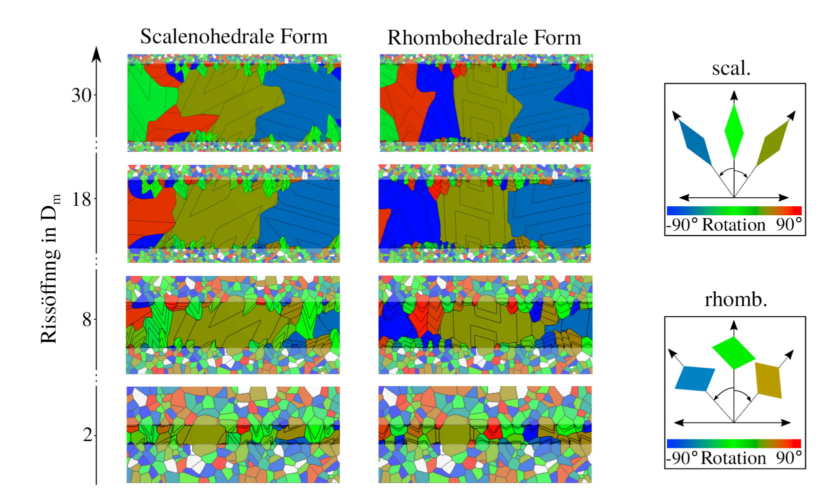


Abbildung 4.15: Vergleich der scalenohedralen und rhombohedralen Kalzitform. Morphologiediagramm zeigt den Einfluss der Rissöffnung mit den unterschiedlichen Kristallformen.

Kalzit weißt in natürlichen Umgebungen eine Vielzahl von Kristallformen auf, die von einem komplexen Zusammenspiel der Umgebungsbedingungen, wie Übersättigung oder chemischer Zusammensetzung abhängen. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Kristallform auf die Mikrostruktur der Kalzitadern untersucht, wobei die rhombohedrale und scalenohedrale Form verwendet wird, da diese häufig in der Natur auftreten [254, 255]. Dazu werden Studien mit unterschiedlichen Rissaperturen und Rissflächentypen mit diesen Kristallformen durchgeführt.

In Abbildung 4.15 sind repräsentative Ausschnitte der rhombohedralen und scalenohedralen Kristalle dargestellt, wobei ein gemischter Risstyp (82% intergranular) wie in Abbildung 4.12 verwendet wird. Für beide Kristallformen bilden sich ähnliche Mikrostrukturen wie oben beschrieben. Der Unterschied wird durch die elongierte c-Achse (schneller wachsend) der scalenohedralen

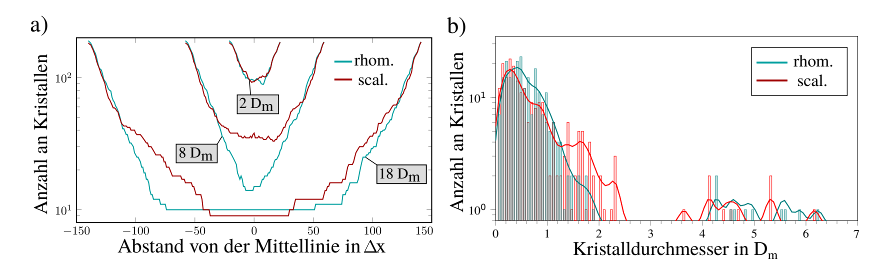


Abbildung 4.16: Analyse der Simulationen aus Abb. 4.15: a) Anzahl der Kristalle in der Mineralader im Bezug auf die Mittellinie. b) Ausgefälltes Volumen von jedem Kristall für die 8 D_m Apertur für scal. und rhom. Kalzit. Zur besseren Visualisierung ist das berechnete ausgefällte Volumen auf den durchschnittlichen Korndurchmesser im Nebengestein D_m normiert.

Kristalle verursacht. Dementsprechend überbrücken weniger ungünstig orientierte Kristalle bei größeren Aperturen den Riss, selbst wenn sie auf TGK wachsen (Abb. 4.15; 18 D_m und 30 D_m). Daher ist die Kristallform und -größe im scalenohedralen Fall weniger homogen als im rhombohedralen Fall. In den Gebieten mit größeren Aperturen (18 D_m und 30 D_m) werden mit der scalenohedralen Form die Kristalle, die auf IGK wachsen aufgrund der länglichen c-Achse größer. Abbildung 4.16a zeigt, dass die Anzahl der Kristalle für beide Kalzitformen bei größeren Aperturen ähnlich ist, jedoch erreichen bei der 8 D_m Apertur mit der scalenohedralen Form mehr Kristalle die Mittellinie. Das ausgefällte Volumen für jeden Kristall (beide Formen) für die 8 D_m Apertur ist in Abbildung 4.16b dargestellt, wobei Kristalle bei der scalenohedralen Form größer werden.

Die Ergebnisse der einmaligen Riss-Versiegelung mit beiden Kristallformen bei einer Apertur von 300 D_m mit 100% intergranularer Rissfläche sind in Abbildung 4.11a und 4.17a dargestellt. In beiden Fällen besteht die finale Mikrostruktur aus sehr länglichen Kristallen (Streckung >10), wobei beide Strukturen eine hohe kristallographisch bevorzugte Ausrichtung haben (Abb. 4.11a, 4.11c: Profil 2; Abb. 4.17b) und eine klar erkennbare Mittellinie aufweisen.

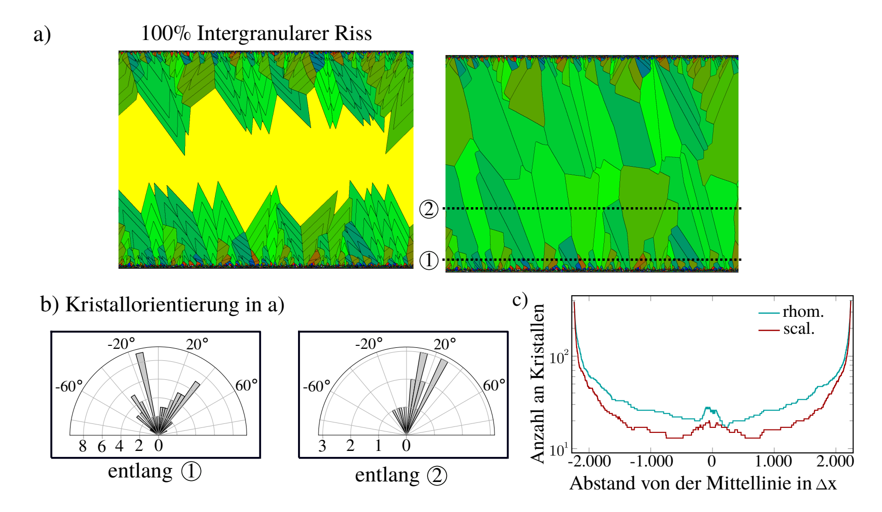


Abbildung 4.17: Rissapertur von 300 D_m mit scalenohedraler Kristallform und 100% intergranularer Rissfläche. a) Zwischenstadium (oben) mit Isolinien (schwarz) und vollständig zusammengewachsene Mineralader (unten). b) Windrosendiagramm zeigt die kristallographische Orientierung der einzelnen Kristalle entlang der Profillinien in a). c) Anzahl der Kristalle in der Ader im Bezug zur Mittellinie.

Des Weiteren wird die Kristallbreite in beiden Fällen zur Adermitte größer, was aus der kristallographisch kontrollierten Wachstumskonkurrenz resultiert (stärker ausgebildet als bei dem gemischten Risstyp in Abb. 4.11b). Interessanterweise ist die bevorzugte Richtung der großen scalenohedralen Kristalle anders als bei den Studien mit rhombohedraler Form (Abb. 4.17b und Abb. 4.11c). Dies kann dem Unterschied des c/a Achsenverhältnisses zugeschrieben werden. Die finalen Mikrostrukturen sehen für beide Kristallformen ähnlich aus, jedoch sind die Kristalle im scalenohedralen Fall etwas blockiger und die Kristalle in der rhombohedralen Mineralader sind faseriger (Abb. 4.11a, Abb. 4.17a). Zudem ist die Wachstumsfront weniger homogen, die Mittellinie ist zackiger und die Winkel an Korn-Korn-Liquid Tripelpunkten ist während des Wachstums spitzer im scalenohedralen Fall.

4.3.6 Einfluss von Fremdmineralen

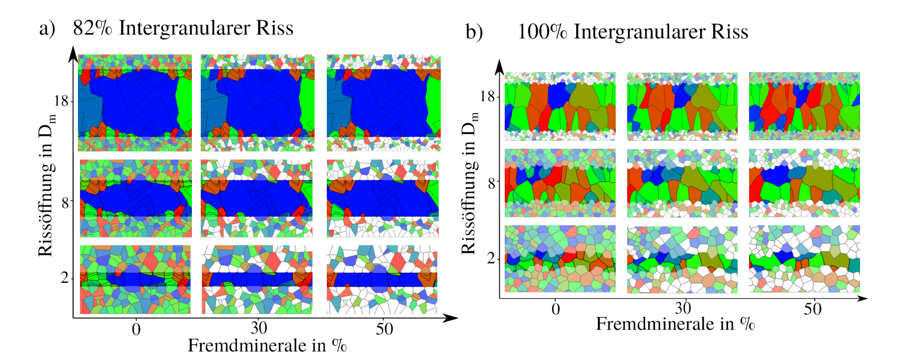


Abbildung 4.18: Einfluss von Fremdmineralen: Morphologiediagramm der entstandenen Mikrostrukturen mit a) 82% und b) 100% intergranularem Riss mit unterschiedlichem Anteil Fremdminerale.

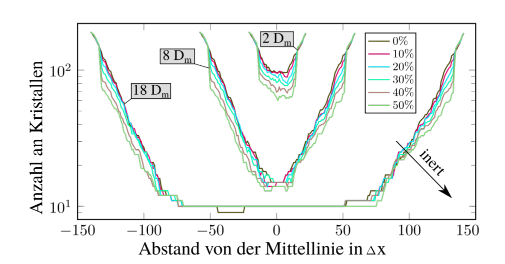


Abbildung 4.19: Anzahl der Kristalle im Bezug zur Adermitte in den Simulationen aus Abb. 4.18a.

Die meisten Kalksteine sind nicht monomineralisch und können bis zu 50% Fremdminerale, wie beispielsweise Ton, Quarz, Feldspat oder organisches Material enthalten. In den Studien wird angenommen, dass das Fluid im offenen Riss nur bezüglich Kalziumkarbonat übersättigt ist. Dementsprechend wachsen nur Kristalle die Kontakt zur Flüssigphase haben, epitaxial auf den Kalzitkörnern auf. Dazu wird die Mobilität der Fremdminerale auf null ($M_{\text{inert-liquid}}$=0) gesetzt. Die inerten Körner sind in den Abbildungen gräulich hervorgehoben.

Ein Morphologiediagramm von repräsentativen Ausschnitten der Kristallstrukturen in den vollständig zusammengewachsenen Mineraladern für die Fälle mit 82% und 100% intergranularem Riss ist in Abbildung 4.18a,b gegeben.

Für unterschiedliche Anteile von Fremdmineralen sind ähnlich Kristallstrukturen wie in den vorherigen Abschnitten erkennbar.
Für die $2\,D_m$ Apertur werden die Kristalle mit zunehmendem Fremdmineralanteil breiter, jedoch zeigt sich für die größeren Aperturen kein signifikanter Einfluss der Fremdminerale auf die Mikrostruktur in der Adermitte (Abb. 4.18, 4.19). In den getesteten Fällen ist der Einfluss der Fremdminerale eher klein, obwohl diese bis zu 50% der Kornmenge einnehmen.

4.3.7 Einfluss der Korngrößenverteilung

Die Korngröße von Kalzitkörnern in Kalkstein kann über einen Bereich von wenigen μm (z. B. in Mudstone) bis hin zu mehreren mm (z. B. kristalliner Kalkstein) variieren [120, 262]. Mehrere Kalksteintypen bestehen aus einem Mix aus unterschiedlich feinen und groben Körnern (Packstone, Wackestone), wobei der Anteil der groben mm-großen Körner in der feinkörnigen Matrix variieren kann.
Es werden zwei unterschiedliche Kalksteintypen verwendet, um den Einfluss der Korngröße im Gestein auf die sich bildende Kristallstruktur zu zeigen. Der erste Fall besteht aus Körnern, die alle gleichmäßig groß sind, was zum Beispiel in kristallinen Kalkstein oder Mudstone auftritt. Der zweite Fall enthält Körner unterschiedlicher Größe, wie zum Beispiel in Wackestonestrukturen (Abb. 4.20). Um die Rechenzeit zu reduzieren wird eine kleinere Domäne

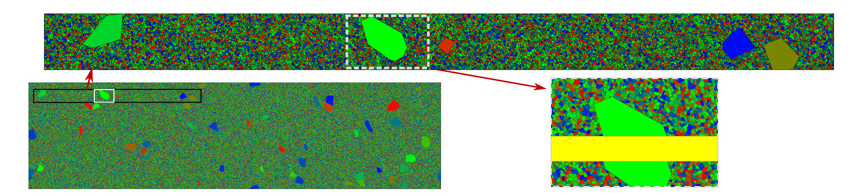


Abbildung 4.20: Simulationsgebiet des Wackestones mit großen und kleinen Körnern (links unten). Die Ausschnitte (schwarze und graue Linie) zeigen die verkleinerten Simulationsgebiete, die oben und rechts unten dargestellt sind. Das Korn rechts unten ist bereits gebrochen, geöffnet und mit der Fluidphase gefüllt.

(12.450x900Δx in Abb. 4.20) ausgeschnitten, in dem ungefähr 8 Volumenprozent von den groben Körnern eingenommen wird (insgesamt 14.460 Körner). Des Weiteren wurde ein Gebiet mit einem einzelnen groben Korn für die kleinen Aperturen extrahiert um den Rechenaufwand noch weiter zu reduzieren.

Für beide Kalksteintypen werden zwei Fälle untersucht, wobei beim ersten Fall 100% der Körner transgranular brechen (starke Korngrenzen) und beim zweiten Fall nur die großen Körner transgranular brechen und die feine Matrix intergranular (schwache Korngrenzen). Im ersten Fall mit reinem transgranularem Riss (Abb. 4.21) entstehen ähnliche Mikrostrukturen bei beiden Kalksteintypen (Abb. 4.8c), wobei sich bei kleinen Aperturen gestreckte Kristalle bilden und bei größeren Aperturen bitaxiale Kristalle auftreten. Das große Korn überbrückt den offenen Riss aufgrund seiner Größe (in der Mitte) erwartungsgemäß in allen Aperturen (Korngrößeneffekt [190]), allerdings ändert sich in den einzelnen Fällen die Kornbreite nicht signifikant.

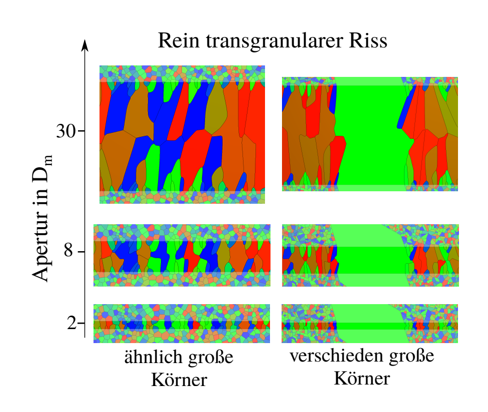


Abbildung 4.21: Vergleich von gleich- und unterschiedlich großen Körnern im Nebengestein (100% transgranularer Bruch).

In den Mineraladern mit gemischten Risstyp (ξ=5) zeigen die entstehenden Kristalle wie in den vorherigen Abschnitten einen ähnlichen Trend zum verstärkten Überwachsen der IGK mit zunehmender Apertur (Abb. 4.9). Jedoch können die beiden Kalksteintypen bei größeren Aperturen (>8 D_m) nicht mehr direkt verglichen werden, wenn dazu die durchschnittliche Korngröße im Nebengestein verwendet wird (Abb. 4.22).

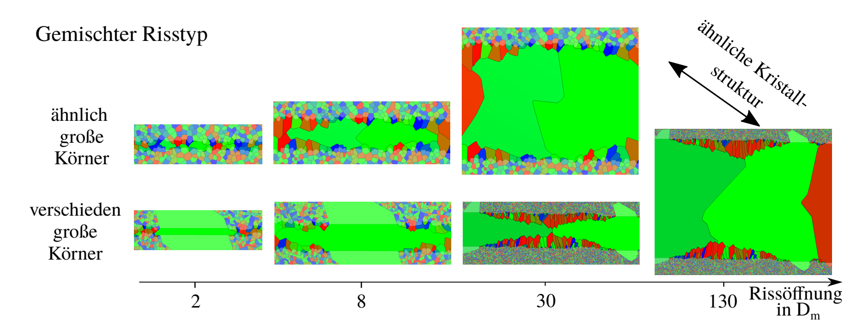


Abbildung 4.22: Gemischter Risstyp mit intergranular (kleine Körner) und transgranular (große Körner) gebrochenen Körnern (ξ=5).

4.3.8 Bildung von kreuzförmigen Kristallen

In diesem Abschnitt wird die Bildung von kreuzförmigen Aderkristallen gezeigt, die gelegentlich in natürlichen Kalksteinen auftreten [122]. Dazu wird die vollständig zusammengewachsene Mineralader aus Abschnitt 4.3.4 mit einer Apertur von 18 D_m und ξ=20 erneut in einem großen Winkel zur ursprünglichen Bruchfläche aufgerissen (Abb. 4.23). Ähnlich wie in Abschnitt 4.3.4 werden die meisten Körner intergranular gebrochen, nur zwei Körner im Nebengestein und der große Aderkristall reißt transgranular. Wegen des hohen ξ's expandieren die TGK lateral über die IGK in der Nähe des Aderrandes, was zur Bildung eines kreuzförmigen Kristalls führt.

4.3.9 Erweiterung des Kristallwachstums in Wackestone in 3D

Eine Erweiterung der Kornwachstumssimulationen mit dem vorgestellten Phasenfeldmodell ins Dreidimensionale ist ohne weitere Modellanpassungen möglich, allerdings steigt die Rechenzeit stark an. Es wird ein exemplarisches Gebiet in 3D in einem Kalkstein durchgeführt das einem Wackestone entspricht. Genau wie in den 2D-Gebieten (Abb. 4.20) wird auch hier angenommen, dass die gröberen Körner im Nebengestein transgranular brechen und die feineren

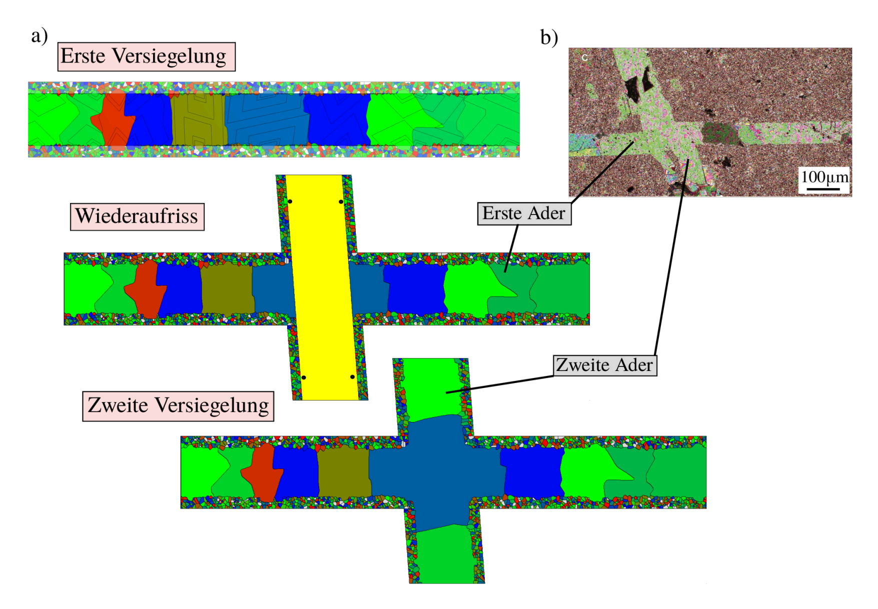


Abbildung 4.23: Bildung eines kreuzförmigen Kristalls. a) Oben: Vollständig zusammengewachsene Mineralader nach dem ersten Versiegelungsprozess. Die schwarzen Linien deuten Zwischenschritte des Wachstums an. Mitte: Erneut aufgerissene Ader mit Flüssigphase (gelb). Die schwarzen Punkte deuten die TGK an. Unten: Vollständig zusammengewachsene Mineralader mit kreuzförmigem Kristall. b) Dünnschliff mit kreuzförmigem Kristall aus den *Oman Mountains* (mit Genehmigung aus [122] adaptiert).

Matrixkörner intergranular brechen. Die Apertur wird ähnlich wie in den 2D-Studien (Abb. 4.20c) auf 32 D_m gesetzt und ξ=5 wird gewählt. Das Simulationsgebiet in 3D (Abb. 4.24a) hat eine Größe von 2400x700x600Δx und beinhaltet über 30.000 Körner.

Ähnlich wie in den 2D-Gebieten mit Wackestone überbrücken die Kristallfragmente der TGK zuerst den offenen Riss und vereinigen sich mit ihrem gegenüberliegenden Fragment. Danach expandieren die TGK lateral über die IGK, die mit einer langsameren Wachstumsgeschwindigkeit wachsen (Abb. 4.24b). Die vollständig versiegelte Mineralader ist in Abbildung 4.24c zusammen mit

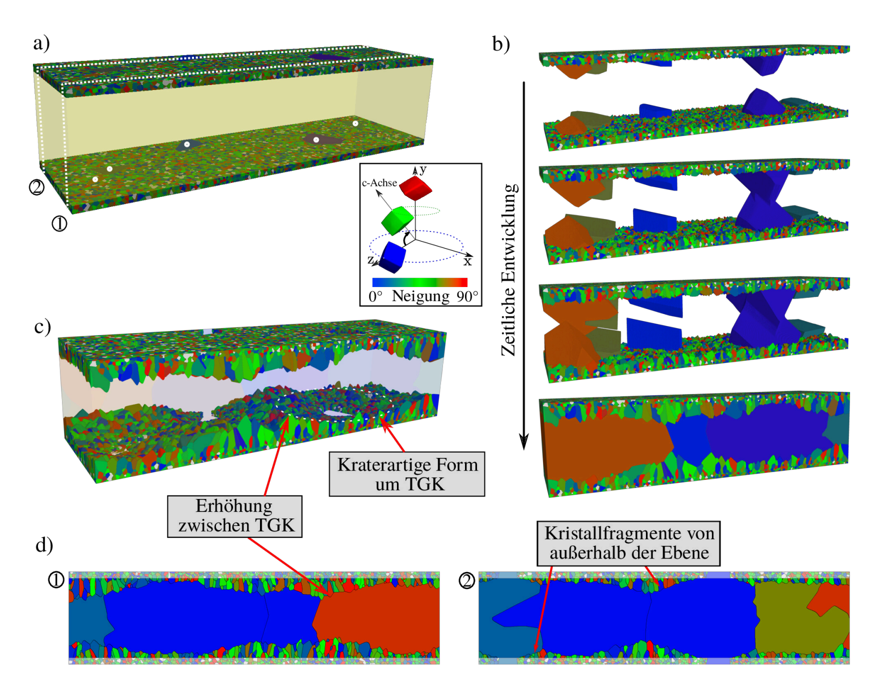


Abbildung 4.24: a) 3D-Simulationsgebiet eines Wackestone mit offenem Riss, der mit der Flüssigphase gefüllt ist (in Gelb). Die weißen Punkte deuten die transgranular gebrochenen Körner an. b) Zeitlicher Verlauf von oben nach unten: Kristalle überbrücken den offenen Riss und expandieren lateral. c) Vollständig zusammengewachsene Mineralader, in der nur TGK die Adermitte erreicht haben (durchsichtig dargestellt). d) 2D-Ausschnitte entlang der Profillinien ① und ② in a).

2D-Ausschnitten entlang der Profillinien ① und ② in Abbildung 4.24d dargestellt. Alle Kristalle in der Adermitte stammen von TGK (durchsichtig dargestellt in c). Die Kristalle, die auf IGK wachsen, bleiben vergleichsweise klein und treten nur in der Nähe der Bruchfläche auf. Ähnlich wie in den 2D-Gebieten vergrößert sich deren Kristallgröße in den Regionen, wo sich benachbarte Kristalle der TGK treffen (Abb. 4.20c). Da in den 3D-Gebieten die Kristalle in alle Raumrichtungen wachsen können, sieht man in den 2D-Ausschnitten (Abb. 4.24d) "Kristallfragmente", die nicht mit dem Nebengestein verbunden sind. Dieser Effekt ist eher klein und zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die finale Mikrostruktur.

4.4 Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse

Die Bildung von Mineraladern in unterschiedlichen Kalksteinen wurde in diesem Kapitel systematisch untersucht. Die Resultate zeigen zahlreiche Ähnlichkeiten mit natürlichen Kalksteinen. Zudem erweitern die Simulationsergebnisse bisherige numerische Arbeiten [35, 90, 100, 108, 124], in denen bereits Einflussfaktoren auf die Mikrostrukturentwicklung von Mineraladern diskutiert wurden. Dementsprechend können mit den Phasenfeldsimulationen die Bildung von Kalzitadern besser verstanden werden und Rückschlüsse auf die Entstehungsbedingungen der Mineraladern gezogen werden.

Basierend auf den Ergebnissen können fünf spezifische Kristalltypen kategorisiert werden: gestreckt äquidimensionale, gestreckt elongierte, weit-blockige, (bitaxial) blockige und (bitaxial) elongiert blockige Kristalle. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die wichtigsten Faktoren der Mikrostrukturentwicklung der Risstyp (IGK und TGK, wenn ξ>1) und die Rissapertur sind. In syntaxialen Mineraladern kommen gestreckte Kristalle vor, wenn ein transgranularer Bruch auftritt und sich die beiden (getrennten) Kristallfragmente wieder in der Adermitte vereinigen, wohingegen bitaxiale Kristalle entweder bei intergranularem Riss oder bei transgranularem Riss vorkommen, wenn sich (ungünstig orientierte) fremde Kristallfragmente in der Adermitte treffen. Die Rissöffnung bestimmt, ob die Mineralader von blockigen oder von elongierten Kristallen dominiert wird. Weit-blockige Kristalle bilden sich nur, wenn gestreckte Kristalle seitlich über langsam wachsende IGK wachsen (ξ>1). Jedoch treten die weit-blockigen Kristalle nur auf, wenn im gemischten Risstyp zwischen 5-20% der TGK eine schnellere Wachstumsrate wie die IGK hat und eine mittlere Apertur vorliegt (Abb. 4.9a). Mit zunehmender Rissapertur bilden sich elongiert blockige Kristalle anstatt weit-blockiger, da nach dem anfänglichen Überwachsen der IGK, normale Wachstumskonkurrenz zwischen den Kristallen der TGK auftritt (Abb. 4.11b).

Bisher wurde nur in wenigen Arbeiten beschrieben, dass Kristalle mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in offenen Rissen wachsen können [37, 90]. Die vorgestellten Ergebnisse basieren auf vorherigen experimentellen Arbeiten, die diskutiert haben, dass es Unterschiede in Wachstumsraten geben muss [263]. Wie bereits in Spruženiece et al. [35] gezeigt wurde können diese Wachstumsratenunterschiede auf die Heterogenität der Rissfläche zurückgeführt werden, wobei transgranular gebrochene Körner aufgrund von fehlender Beschichtung durch Sekundärminerale schneller wachsen als intergranular gebrochene Körner, die partiell beschichtet sind. Das komplexe System aus verschiedenen Arten von Rissflächen wurde in ein vereinfachtes Modell überführt, dass nur schnell und langsam wachsende Körner beinhaltet und es mit zwei Klassen der Grenzflächenmobilität beschreibt (Faktor ξ). In natürlichen Systemen können unterschiedliche Wachstumsraten für IFGs auftreten, die von der Menge und Art der Beschichtung der Korngrenzen abhängen können und ob weitere Oberflächendefekte oder verschiedenartige transgranulare Flächen (*clevage steps*) vorliegen. Es wird vermutet, dass eine adaptierte Wachstumsgeschwindigkeitsverteilung und eine heterogenere Verteilung von transgranularen Flächen nur die Kristallmorphologie entlang der Kalkstein/Adergrenze beeinflusst und nicht die Bildung der weiten und großen Kristalle (TGK).
Sobald ein Kristall seine Beschichtung überwachsen hat und sich Kristallfacetten gebildet haben, sollten sich die Wachstumsgeschwindigkeiten der IGK und TGK angleichen. Der Einfachheit halber wird in den vorgestellten Simulationen die ganze Zeit eine Wachstumsratendifferenz aufgebracht, selbst wenn IGK bereits Facetten gebildet haben. Es wird vermutet, dass sofern dieser Effekt mit einbezogen wird (zeitlich variables ξ) sich weiterhin ähnliche Mikrostrukturen bilden (z. B. weit-blockige Kristalle), wie wenn ein höheres (zeitlich variables) ξ in der frühen Simulationsphase aufgebracht wird. Jedoch würde sich die Kristallmorphologie am Aderrand leicht ändern.

Neben der hier vorgestellten numerischen Arbeit wurde in zahlreichen Laborexperimenten (z. B. [111–114]) das Wachstum von Kalzit auf Mikro- und Makroskala untersucht. Aufgrund der aufwändigen und langwierigen Durchführung gibt es nur wenigen Arbeiten, die das Kristallwachstum in offenen

Rissen erforscht haben [264] und die das Verhältnis des Kristallwachstums zur Rissöffnungsgeschwindigkeit in geothermalen Reservoiren beschrieben haben. Basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit können zukünftige Laborexperimente gestaltet werden, um offene Fragen zielgerichtet zu untersuchen (Analyse von natürlichem Kalkstein oder Wachstumsexperimente unter hydrothermalen Reservoir Bedingungen). So stellen sich weitere interessante Forschungsfragen, wie zum Beispiel die genauen Ausfällungsraten einzelner Kristallfacetten unter Einbeziehung der Wachstumsratenunterschiede von rauen zur facettierten Kristallflächen oder wie stark der Einfluss von Nukleationsdiskontinuitäten der beschichtete Kristallflächen ist (ähnlich wie [37]).

In dieser Arbeit wurden dieselben Vektoren für die Oberflächenenergie und kinetische Anisotropie (Gl. (3.5) und Gl. (3.7)) und derselbe Faktor δ (in Gl. (3.7)) wie in der vorherigen Arbeit von Spruženiece et al. [35] verwendet, was eine gute Übereinstimmung mit mikroskopischen Erkenntnissen liefert. Eine experimentelle Kalibrierung der Parameter ist möglich, wenn ein kompletter Datensatz aus Kristallwachstumsexperimenten für die Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen und den Abfall der Wachstumsgeschwindigkeit von rauen irregulären zu euhedralen Flächen vorliegt. Dann können die Anisotropievektoren und der Faktor δ (in Gl. (3.7)) genauer kalibriert werden (wie in [188, 190] für Quarz). Zudem werden für einen besseren und präziseren Vergleich der numerischen Simulationen mit natürlichen Mineraladern weitere Daten benötigt, wie zum Beispiel der Öffnungsvektor und die Form der Rissfläche oder der Druck, die Temperatur und die chemische Zusammensetzung des durch strömenden Fluids.

Dieses Kapitel behandelt die Bildung von syntaxialen Mineraladern in offenen Rissen, bei denen die Öffnungsrate größer ist als die Kristallwachstumsgeschwindigkeit und bei denen sich Kristallfacetten bilden können. Dies stellt ein häufig vorkommendes Szenario in natürlichen geologischen Umgebungen dar. Die blockigen Kristalle mit auftretender Wachstumskonkurrenz und eine sukzessive Vergrößerung der Kristallbreite in Richtung der Adermitte können als

starkes Indiz dafür gesehen werden, dass sich syntaxiale Mineraladern in offenen Rissen gebildet haben [18] und nicht durch den *Force of Crystallization* Mechanismus. Jedoch deuten die Ergebnisse darauf hin, dass Kristallwachstum in offenen Rissen auch zu gestreckten Kristallstrukturen ohne Anzeichen von Wachstumskonkurrenz führen kann, sofern ein transgranularer Bruch oder ein gemischter Risstyp bei gleichmäßig großen oder gemischten Kornstrukturen in kleinen Aperturen vorliegt (Abb. 4.8c, 4.9a, 4.21, 4.22).
Sobald die Rissöffnungsgeschwindigkeit ähnlich schnell wie die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist oder es zu mehreren Wiederaufrissprozessen kommt wird die Morphologie der entstehenden Strukturen von der Öffnungsgeschwindigkeit und -trajektorie beeinflusst (siehe z. B. [36, 90, 99, 102, 108, 185, 187]). Diese zusätzlichen Effekte sind bisher noch nicht mit einbezogen und können in weiteren Studien untersucht werden. So kann der Einfluss der Öffnungstrajektorie und mehrere Wiederaufrisse das Verständnis für die Entstehung von zackigen Korngrenzen verbessern. Diese Erweiterung auf mehrere hintereinander ablaufende Rissbildungs- und Versiegelungsprozesse wird in Kapitel 5 genauer diskutiert.

Die Normierung der Rissapertur mit dem durchschnittlichen Korndurchmesser im Kalkstein (D_m) ermöglicht einen direkten Vergleich der Simulationsergebnisse mit natürlichen Mineraladern, in denen unterschiedliche Korngrößen vorliegen können (z. B. kristalliner Kalkstein oder Mudstone). Dies ermöglicht ein verbessertes Verständnis der Bedingungen unter der sich die Mineralader gebildet hat. Jedoch zeigt diese Normierung bei bimodalen Kalksteinen, in denen die Körner unterschiedlich groß sind (z. B. Wackestone, Packstone) andere Ergebnisse als in unimodalen Kalksteinen (Abb. 4.20c). Die Normierung D_m sollte in zukünftigen Arbeiten erweitert werden, um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen bimodalen zu unimodalen Gesteinen zu ermöglichen.

Die meisten Phasenfeldsimulationen wurden in 2D durchgeführt um die Rechenzeit zu begrenzen. In den 3D-Simulationen ist eine größere Variation der Kristallorientierungen möglich und das Wachstum von schnell wachsenden Kristallen wird weniger schnell von Nachbarkristallen blockiert als in den

2D-Simulationen. Nichtsdestotrotz zeigen die 3D-Simulationen ähnliche Mikrostrukturen wie die 2D-Studien (siehe Abb. 4.5 und 4.6; Abb. 4.20 und 4.24). Dies ist in Übereinstimmung mit vorherigen Arbeiten [102, 187, 188]. Es ist zu erwarten, dass die anderen untersuchten Parameter ähnliche Tendenzen zeigen und die Ergebnisse der 2D-Simulationen auch in 3D gültig sind. Jedoch sind für Porositäts- und Permeabilitätsuntersuchungen dreidimensionale Gebiete zwingend notwendig [190, 265].
Die Strömungssimulationen in Abbildung 4.6 und 4.7 zeigen, dass die Permeabilität und die Durchströmungszonen in den Mikritadern stark von der Bildung der Kristallbrücken beeinflusst wird, die sich in den Anfangsstadien des Kristallwachstums bilden. Obwohl die Kristallbrücken den Strömungspfad blockieren und zusätzliche Windungen in der Strömung erzeugen, bleiben die entstehenden Poren bis in späte Stadien der Versiegelung verbunden (Abb. 4.7b,c). Dieses Verhalten unterscheidet sich stark von Mineraladern bei denen alle Kristalle mit der gleichen Geschwindigkeit wachsen und die Strömungspfade aufgrund von fehlenden Kristallbrücken weniger verwunden sind. Dies führt bei den Strukturen mit gleicher Wachstumsgeschwindigkeit zu einer höheren Permeabilität in früheren Wachstumsphasen (siehe [265] für Quarzadern). Die frühe Bildung von Kristallbrücken könnte in den weit-blockigen Mineraladern einen Kollaps des partiell offenen Risses im Falle eines plötzlich abfallenden Fluiddrucks verhindern und die Permeabilität so weiterhin aufrechterhalten.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Mikrostruktur der Mineraladern einen Hinweis auf die Umgebungsbedingungen liefert, die während deren Bildung vorlagen. In Abbildung 4.25 sind unterschiedliche charakteristische Kristallstrukturen der numerischen zu natürlichen Kalzitadern gegenübergestellt, die aus der Küstenregion Somerset (Südengland) und den Oman Mountains [97] stammen. Die simulierten und natürlichen Mineraladern zeigen eine gute Übereinstimmung und belegen das Potential und die Korrektheit der Phasenfeldmethode in der Modellierung der Aderbildung in Kalksteinen.
Aus den hier gemachten Beobachtungen lässt sich schließen, dass weit-blockige Kristalle in tonreichen Kalksteinen auftreten, bei denen die Haftung der Korngrenzen mittelstark ist, sodass der Riss weitgehend intergranular und nur zu

einem kleinen Teil transgranular verläuft. Jedoch ist die heterogene Bruchfläche der entscheidende Faktor für die entstehende Kristallstruktur und nicht die spezielle *Lithologie* oder die Korngröße im Kalkstein. Die gezeigten Strukturen können in unterschiedlichen Arten von Sedimentgesteinen auftreten, bei denen unterschiedliche Risstypen vorkommen und mehrere Minerale vorliegen. Zudem werden weit-blockige Kristalle nicht in monomineralischen Gesteinen mit starken Korngrenzen erwartet, wo weitgehend transgranulare Risse auftreten.
Im Gegensatz zu natürlichen Mineraladern in Mudstone, bei denen eine Vielzahl von Kristallstrukturen aufgrund des Risstyps zu sehen ist (Abb. 4.25a-c,e) zeigen die Adern in kristallinen Kalkstein meistens nur blockige Kristalle (Abb. 4.25c und Abb. 2.7). Dies impliziert, dass durch die größere Korngröße entweder der Kalkstein durch schwächere Kompaktion entlang von Korngrenzen bricht oder der Einfluss der Tonbeschichtung kleiner ist und nur wenig Risstyp kontrollierte Wachstumskonkurrenz auftritt ($\xi \approx 1$).
Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Mineralader, nachdem sie vollständig zusammengewachsen und mit großen Aderkristallen gefüllt ist, bruchresistenter als der umgebende Kalkstein ist und sich dementsprechend ein neuer Riss außerhalb der existierenden Mineralader bildet. Zudem spricht die Vielzahl an nahezu parallel angeordneten Mikroadern (statt dicker Multi-Riss-Versiegelungsadern) für eine seltene Reaktivierung der vollständig gefüllten Mineraladern.

4.5 Fazit

Die vorgestellten Studien zeigen die vielseitige Anwendbarkeit der Multiphasenfeldmethode bei Kornwachstumsprozessen in offenen Rissen. Es können mit der vorgestellten Methodik unterschiedliche Parameter untersucht werden,

welche die entstehende Kristallmorphologie beeinflussen. In dieser Arbeit wurden die Einflüsse der Rissfläche, Rissöffnung, Kristallform und Korngrößenverteilung im Nebengestein auf entstehende Mikrostruktur untersucht. Die numerischen Strukturen zeigen viele Gemeinsamkeiten mit den natürlichen Mineraladern in Kalkstein, wobei je nach Risstyp und -apertur eine verschiedene Morphologie auftritt, wie beispielsweise gleichmäßig blockige oder gestreckte, elongiert blockige oder weit-blockige Kristalle.
Zudem können die Phasenfeldsimulationen direkt mit Messungen aus natürlichen Proben kalibriert werden und ermöglichen ein besseres Verständnis von deren Entstehung.

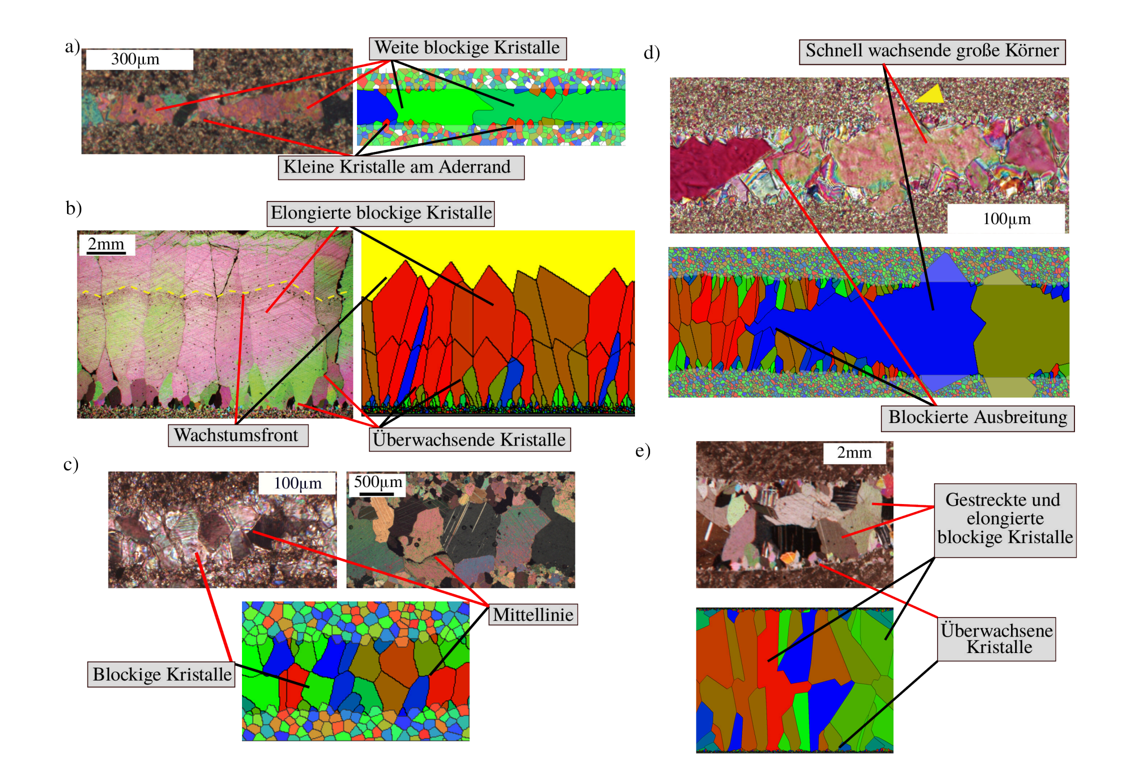


Abbildung 4.25: Vergleich der Kristallmorphologie der Phasenfeldsimulationen mit natürlichen Mineraladern. Es liegen folgende Kalksteintypen vor: a) Mudstone vom Strand aus Lilstock (LB), UK; b) Mudstone aus den Oman Mountains (OM); c) rechts: kristalliner Kalkstein aus OM; links: Mudstone vom Strand aus Kilve, UK; d) Wackestone aus OM; e) Mudstone aus OM. Die Bilder aus b), d), e) wurden adaptiert aus [122] (Abb. 2.43 (b), Abb. 2.46D (d), 2.35B (e)).

5 Bruchbildungs- und Kristallwachstumsprozesse in quarzreichen Mikrostrukturen

Dieses Kapitel behandelt die Entstehung von Quarzadern, die mehrfach reaktiviert werden und bei denen sich gestreckte Kristalle bilden. Hier wird sowohl das Kristallwachstum in den offenen Rissen als auch die Rissbildung mit der Phasenfeldmethode modelliert. Teile der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind als Journalartikel veröffentlicht oder in einem Fachjournal eingereicht [126, 266].
Zuerst wird in Abschnitt 5.1 diskutiert, wie und unter welchen Umständen sich gerade und gezackte Korngrenzen in Mineraladern in quarzreichen Mikrostrukturen bilden (siehe Absch. 2.1.3.2). Deren Entstehung wird zunächst an einem Zweikornsystem erläutert. Anschließend werden verschiedene Faktoren wie die Öffnungstrajektorie, unterschiedliche mineralische Kompositionen und das Stadium der Versiegelung auf die entstehende Mikrostruktur untersucht. Danach werden in Abschnitt 5.2 die Bedingungen für den Übergang von dicken Quarzadern zu dünnen Aderbündeln erläutert. Bei den dicken Mineraladern kommt es zu einem lokalisierten Wiederaufriss, wohingegen bei den dünnen Adern sich ein neuer Riss delokalisiert im Nebengestein bildet. Die Erkenntnisse dieses Kapitels werden in Abschnitt 5.3 zusammengefasst.

5.1 Entstehung von Radiator-Mikrostrukturen und Einflussfaktoren auf deren Form

5.1.1 Annahmen und Durchführung der Studien

In diesem Kapitel wird wie im vorherigen Kapitel 4 eine konstante chemische treibende Kraft für das Kristallwachstum verwendet. Dies entspricht einem kontinuierlichen Durchfluss des offenen Risses mit einer konstant übersättigten wässrigen Lösung, wobei die Anlagerungskinetik der Atome im Kristallgitter langsam im Vergleich zur Fließgeschwindigkeit ist.
Des Weiteren werden in diesem Kapitel nur 2D-Simulationen durchgeführt, um die Rechenzeit der Rissbildung und Versiegelung im polykristallinen Gestein zu limitieren. Eine Verallgemeinerung ins Dreidimensionale ist möglich, allerdings wird speziell für die Rissausbreitung eine hohe Rechenzeit benötigt. Quarz weist eine große Anzahl von unterschiedlichen Kristallformen in natürlichen Umgebungen auf [110]. In diesem Kapitel wird die prismatische bipyramidiale Form verwendet, da diese häufig in der Natur vorkommt. Dazu werden die in Wendler et al. [188] vorgestellten Phasenfeldparameter und die 2D-Vektoren der kapillaren und kinetischen Anisotropie verwendet (Abb. 5.1).
Die verwendeten Simulationsparameter für die Rissausbreitung und für das Kristallwachstum sind im Anhang in Tabelle A.2 und A.3 aufgelistet.
Die verwendeten Randbedingungen für die Kristallwachstumssimulationen sind wie im vorherigen Kapitel gewählt, wobei am rechten und linken Rand eine anisotrope Randbedingung gesetzt wird, um eine präzise Abbildung der Kristallflächen am Rand zu gewährleisten [259]. Am oberen und unteren Rand liegt eine Neumann Randbedingung an, bei der der Gradient auf null gesetzt ist.

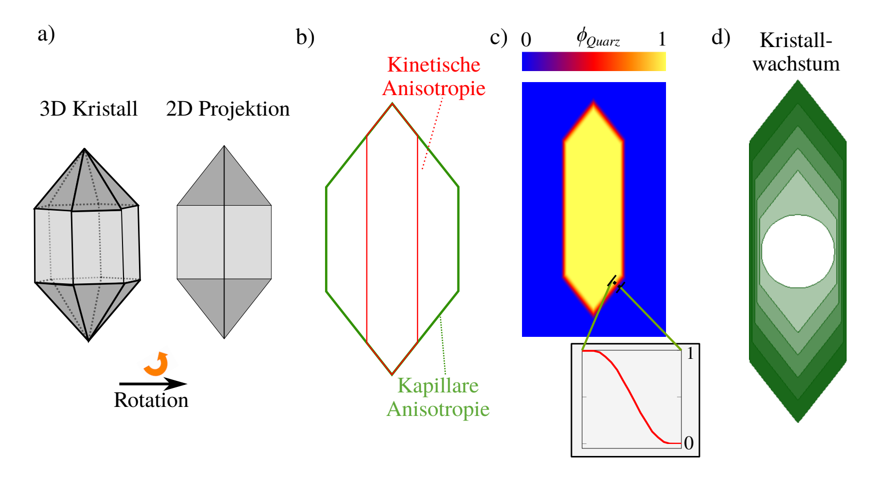


Abbildung 5.1: a) 3D Quarzkristall mit 2D-Projektion. b) Form der kinetischen und kapillaren Anisotropie für Quarz aus [188]. c) Der Phasenfeldparameter nimmt über die Grenzfläche von eins (im Korn) zu null (in Flüssigkeit) kontinuierlich ab. d) Kristallwachstum von einem Kreis startend (weis zu dunkelgrün) mit Linien als Zwischenstadien.

5.1.2 Bildung von unterschiedlichen Korngrenzformen in einem Zweikornsystem

Zuerst wird die Bildung von unterschiedlichen Arten von Korngrenzen in einem Gebiet mit zwei Quarzkörnern gezeigt, wobei die Orientierung der einzelnen Körner in drei unterschiedlichen repräsentativen Fällen variiert wird. In das initiale Zweikorngebiet (220x200Δx) wird ein horizontaler Anfangsriss am linken Rand mit der Länge 20Δx eingesetzt (Abb. 5.2a). Die Prozedur des eingesetzten Anfangsriss entspricht dabei einer Rissentstehung außerhalb des Simulationsgebietes. Es werden in diesem Abschnitt zwei aufeinanderfolgende Bruchbildungs- und Kristallwachstumsprozesse modelliert, wobei die Gesteinsstruktur unterhalb des Risses (nach Durchriss) senkrecht nach unten zu einer Apertur von 60Δx verschoben wird. Nach der Rissöffnung startet das Kristallwachstum bis die Mineralader vollständig zusammengewachsen ist. In der zweiten Riss-Versiegelung wird der Riss erneut am linken Rand eingesetzt,

wobei hier nun zwei Fälle untersucht werden. Im ersten Fall wird der Riss genau in der Adermitte platziert und im zweiten Fall in der oberen Aderhälfte. In der ersten Simulation ist die c-Achse in beiden Kristallen vertikal orien-

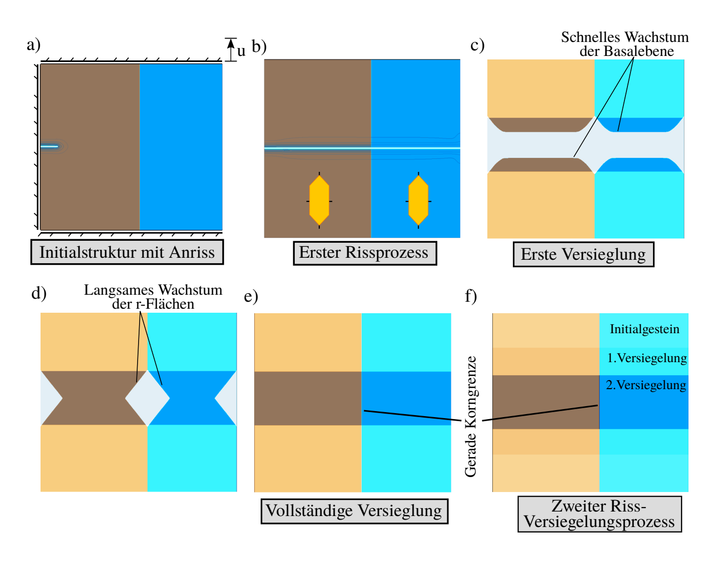


Abbildung 5.2: Bildung von gezackten Korngrenzen in einem System aus zwei senkrecht orientierten Quarzkörnern. a) Anfangsstruktur mit Initialriss und verwendeter Modus I Verschiebungsrandbedingung (**u**). b) Risspfad. c)-e) Erster Kristallwachstumsprozess mit gerader Korngrenze. f) Nach zweiter Versiegelung bleibt die gerade Korngrenze erhalten.

tiert (Abb. 5.2b). Aufgrund der schwächeren Basalebene (a-Achsen) verläuft der Riss gerade durch beide Quarzkörner des Zweiphasensystems. Nach der Rissöffnung wachsen die Quarzkristalle an beiden Bruchflächen gleich schnell und verbinden sich in der Adermitte. Da beide Kristalle gerade vorliegen bildet sich eine gerade Korngrenze während der beiden Kristallwachstumsprozesse, wobei dies unabhängig von der Position des zweiten Anrisses ist (Abb. 5.2c). Im zweiten Fall ist die c-Achse der beiden Quarzkörner um 45° entgegen des Uhrzeigersinns gedreht (Abb. 5.3a). Der Riss verläuft anisotrop durch die beiden Körner, jedoch weicht der Winkel des Risspfads von der angelegten Anisotropie ab, da der Risspfad aus der Wechselwirkung der höchsten treibenden

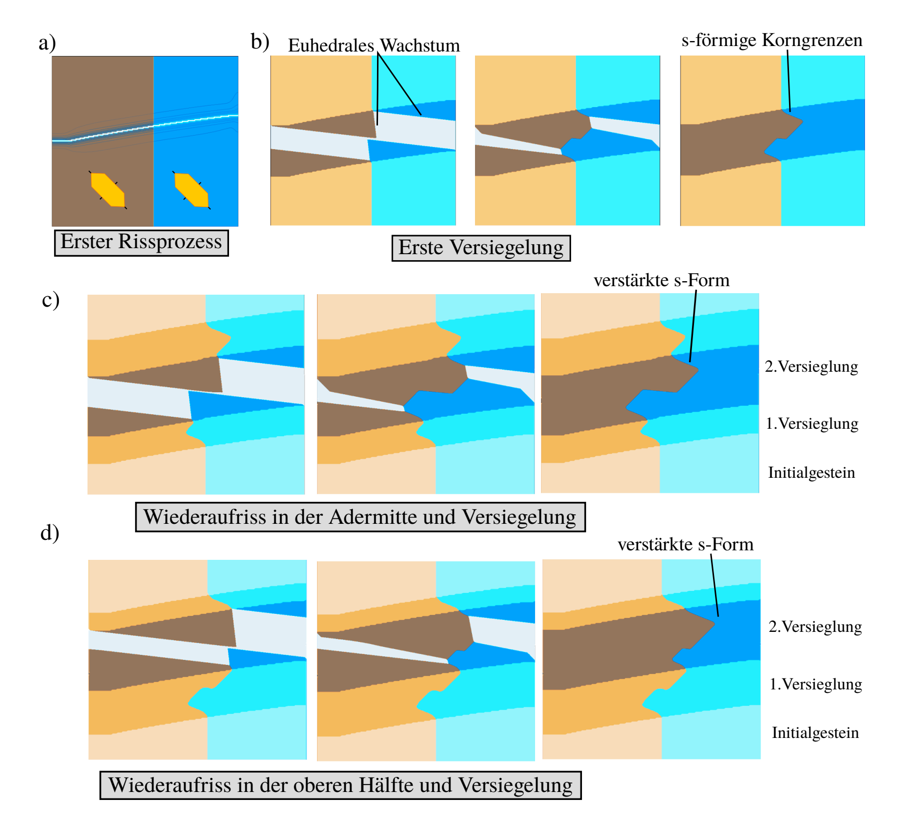


Abbildung 5.3: a) Risspfad im System mit zwei vertikal gedrehten Quarzkörnern (45°). b) Versiegelung mit Bildung einer s-förmigen Korngrenze. c) Zweiter Riss wird in Adermitte und in d) in oberer Aderhälfte eingesetzt und es verstärkt sich die s-förmige Korngrenze. Das Fluid ist bläulich, das Nebengestein in stärkerem Weiß und der ausgefällte Quarz aus der ersten Versiegelung in schwächerem Weiß dargestellt.

Kraft der Modus I Belastung (an Rissspitze) und der Richtung des geringsten Risswiderstandes resultiert (siehe [241] für ausführliche Diskussion). Während der Versiegelung wachsen die Kristalle in c-Richtung schneller als in die anderen Kristallrichtungen und dementsprechend können die Kristallfragmente mit

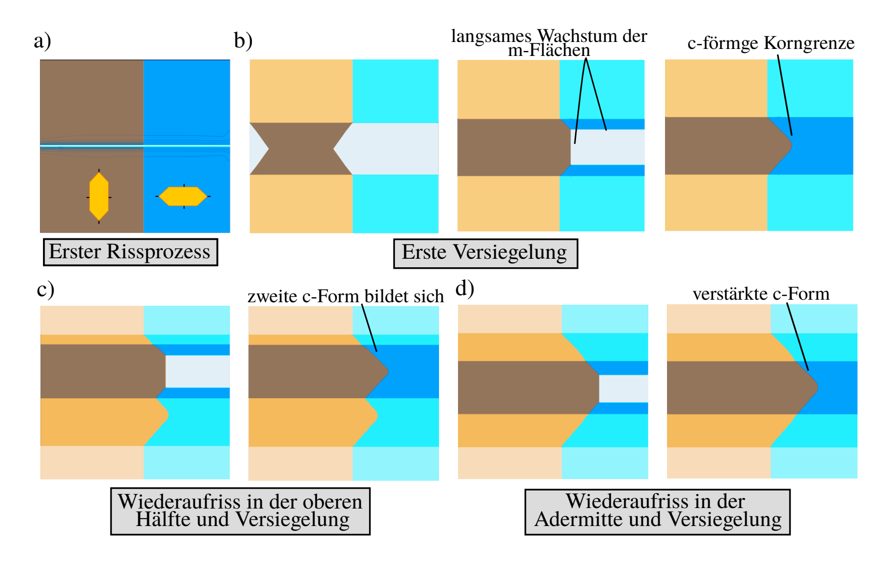


Abbildung 5.4: a) Risspfad mit horizontal und vertikal orientiertem Quarzkorn. b) Erste Versiegelung bildet eine c-förmige Korngrenze. c) Bei erneutem Anriss in der oberen Aderhälfte bildet sich eine zweite c-förmige Korngrenze und d) bei Anriss in der Adermitte wird die c-förmige Korngrenze größer.

einer schnell wachsenden c-Achse Nachbarkristalle mit einer langsamer wachsenden r-Fläche teilweise überwachsen, was zu einer s-förmigen Korngrenze führt (Abb. 5.3b). Während der zweiten Versiegelung wird die ursprüngliche s-förmige Korngrenze je nach Position des zweiten Initialrisses vergrößert (Abb. 5.3c,d).

Im dritten Fall ist jeweils ein Quarzkorn horizontal und vertikal orientiert. Der Riss folgt im braunen Korn der Richtung des schwächsten Risswiderstandes und verläuft gerade durch das Quarzkorn (Abb. 5.4a). Das bläuliche Korn wird auch gerade und ohne Ablenkung des Risspfades durchgebrochen, was aus dem Wechselspiel zwischen geringsten Risswiderstand (Anisotropiefaktor $f_{a,x} = 0{,}795$) und höchster Spannung an der Rissspitze resultiert. Im

ersten Kristallwachstumsprozess (Abb. 5.4b) verbinden sich die Kristallfragmente der unterschiedlichen Bruchflächen des braunen Kristalls zügig. Danach expandiert der braune Kristall seitlich mit der langsam wachsenden m-Fläche und interagiert mit den langsamen m-Flächen des bläulichen Kristalls, was zu einer c-förmigen Korngrenze führt. Bei erneutem Riss in der Adermitte wird die c-förmige Korngrenze vergrößert, wohingegen sich eine zweite c-förmige Korngrenze bildet, wenn der zweite Anriss in der oberen Aderhälfte liegt (Abb. 5.4c).

5.1.3 Einfluss der Rissapertur auf die Mikrostruktur

Im vorherigen Abschnitt wurde in einem Zweikornsystem die Entstehung von verschiedenen Arten von gezackten und geraden Korngrenzen erläutert. Im Folgenden wird der Einfluss von unterschiedlichen Öffnungsinkrementen auf die Kristallstruktur in einem Mehrphasengebiet untersucht. Dafür wird eine polykristalline Quarzmikrostruktur mit einem Voronoi Algorithmus erzeugt (Abb. 5.5a; 1200x300Δx mit 100 Körnern), wobei die Kristallorientierungen zufällig verteilt sind. In diesem und den nachfolgenden Kapiteln werden jeweils vier bis zehn Zyklen der Riss-Versiegelung modelliert. Dieses Verfahren mit wenigen Riss-Versiegelungen bildet die wichtigen und relevanten Aspekte der Mikrostrukturentwicklung in natürlichen Mineraladern bei möglichst kurzer Rechenzeit ab. Dazu wird wie im vorherigen Abschnitt ein Anriss (Länge 25Δx) am linken Rand eingesetzt und eine vertikale Verschiebungsrandbedingung (Modus I) aufgebracht. Der Riss breitet sich anisotrop durch die Mikrostruktur aus und hinterlässt einen rauen Risspfad (Abb. 5.5b-d). Die vollständig gebrochene Probe wird in vertikaler Richtung auf eine Apertur von 40Δx (0,8 D_m; Abb. 5.6a) geöffnet und das Kristallwachstum wird initiiert (Abb. 5.6b). Die Kristallfragmente verbinden sich in der Adermitte und bilden ataxiale Mineraladern, deren Entstehungsprinzip in der schematischen Skizze in Abbildung 2.6a dargestellt ist. Hier und in den nachfolgenden Abschnitten wird mit D_m der Durchmesser der Quarzkörner im Nebengestein

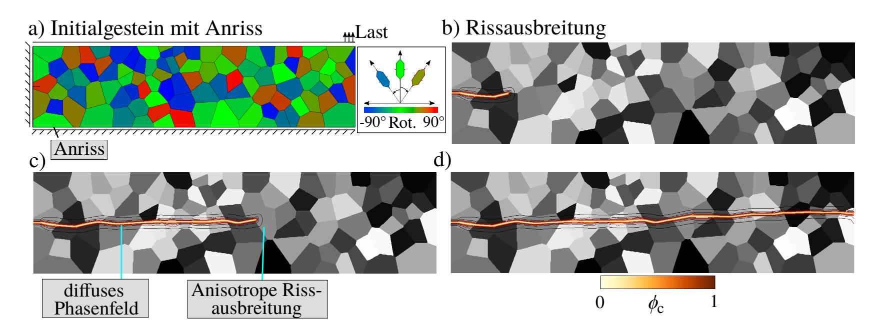


Abbildung 5.5: Rissausbreitung in polykristalliner Quarzmikrostruktur. a) Anfangsstruktur. Die Farblegende gibt die Rotation der zufällig verteilten c-Achsen dar. Der Anriss ist am linken Rand zu sehen. b)-d) Der Riss breitet sich entlang der Kristallrichtungen aus. Das Rissphasenfeld ist farblich mit Isolinien auf dem gräulichen Gestein zur besseren Erkennbarkeit hervorgehoben.

gekennzeichnet. Dieser kann für die Skalierung und den Vergleich der numerischen zu natürlichen Mineraladern in unterschiedlichen quarzreichen Gesteinen verwendet werden.

Der Prozess der Riss-Versiegelung wird fünf Mal wiederholt, wobei ein neuer Anriss zufällig am linken Rand in die Mineralader eingesetzt wird nachdem diese vollständig zusammengewachsen ist (Abb. 5.6b-f). Es bilden sich gestreckte Kristalle mit stark variierenden Korngrenzstrukturen (Radiatoren). Die Form der entstehenden Korngrenze hängt von der kristallographischen Orientierung eines Quarzkorns und seiner Nachbarkörner und der Stelle des neuen Risses ab. Wie im vorherigen Abschnitt bilden sich gerade, c- oder s-förmige Korngrenzen. Ungünstig orientierte Kristalle die erneut durchbrochen werden (horizontale c-Achse; rote und blaue Körner) können von günstig orientierten Kristallen (grüne Körner) überwachsen werden und verbinden sich dementsprechend nicht mehr. Falls ein überwachsender Kristall nochmals durchbrochen wird entstehen isolierte Kristalleinschlüsse, bei denen ein Kristall vollständig von anderen Kristallen umgeben ist (Abb. 5.6e). Der kristallisierte Quarz der einzelnen Versiegelungen ist in Abbildung 5.6f dargestellt.

Zusätzlich zum vorherigen Beispiel (0,8 D_m) werden weitere Prozesse der

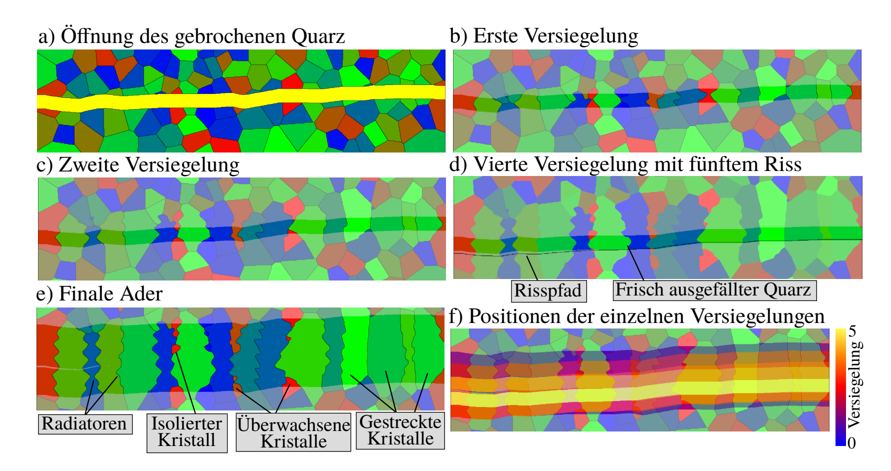


Abbildung 5.6: a) Geöffneter Riss mit Flüssigphase (gelb) aus Abb. 5.5 mit Öffnungsinkrement 0,8 D_m. b) Erste Versiegelung. Der frisch ausgefällte Quarz ist dunkler dargestellt. c)-e) zeigen die Mineralader nach der zweiten, vierten und fünften Versiegelung, wobei der neue Riss als schwarze Linie dargestellt ist. In e) ist das Nebengestein hell hervorgehoben. f) Ausgefällter Quarz der jeweiligen Kristallwachstumsprozesse.

Riss-Versiegelung mit Aperturen mit 0,4, 1,6, 3,2 und 6,4 D_m durchgeführt (jeweils konstant in der jeweiligen Reihe). Bei der größten Apertur (6,4 D_m) werden vier Zyklen durchgeführt. Dabei tritt während der ersten Riss-Versiegelung ein gezackter Risspfad und eine heterogene Wachstumsfront der Kristalle auf, wobei günstig orientierten Kristalle sich während der ersten Kristallisation schnell wiedervereinigen (wie in Abb. 5.2c) und ungünstig orientierte Kristalle überwachsen, was zu weitgehend flachen oder c-förmigen Korngrenzen führt (Abb. 5.7a). Kristalleinschlüssen, wie sie in natürlichen Mineraladern vorkommen, treten bei dieser Apertur auch auf, wenn der Riss nahe der Nebengestein/Adergrenze verläuft, wo ungünstig orientierten Kristallen vorliegen (dritte Versiegelung in Abb. 5.7c). Im zweiten und vierten Versiegelungsprozess ist der Risspfad wegen der günstig orientierten Kristalle weitgehend flach und die Wachstumsfront erscheint homogen (Abb. 5.7b,d).
Bei kleineren Rissöffnungen (0,4 D_m) tritt nach zehn Riss-Versiegelungen keine bevorzugte Kristallorientierung in der Adermitte auf (Abb. 5.8a), da hier

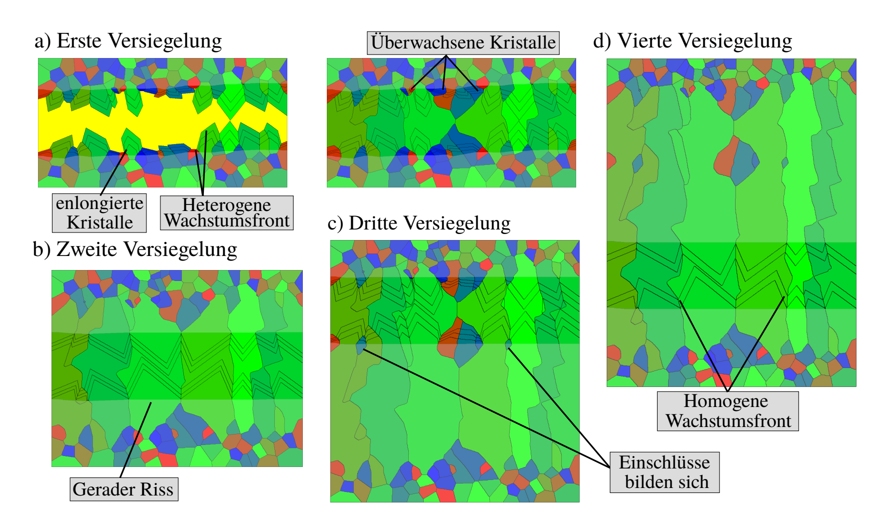


Abbildung 5.7: Riss-Versiegelung mit einer Apertur von 6,4 D_m. a) Erster Kristallwachstumsprozess im Zwischenstadium mit elongierten Kristallen (links) und vollständig zusammengewachsene Mineralader (rechts). Die schwarzen Linien deuten Zwischenstadien des Kristallwachstums an und der jeweils neu ausgefällte Quarz ist dunkler dargestellt. Vollständig zusammengewachsene Mineraladern nach dem b) zweiten, c) dritten und d) vierten Wachstumsprozess.

wenig Platz für Wachstumskonkurrenz im offenen Riss ist. Dies führt auch zu weniger stark ausgebildeten gezackten Radiatoren und wenigen Einschlussbändern wie in Abbildung 5.6.

Mit zunehmender Rissöffnung bilden sich die gezackten Korngrenzen stärker aus, solange ungünstig orientierte Kristalle vorhanden sind (1,6 D_m in Abb. 5.8b). Mit größer werdender Rissöffnung werden ungünstig orientierte Kristalle nahe des Aderrandes überwachsen und nur schnell wachsende Kristalle mit weniger gezackten Korngrenzen sind in der Mineralader vorhanden (Abb. 5.8c). Die Vorzugsrichtung (*CPO - crystal preferred orientation*) der Kristalle in der Adermitte erhöht sich mit vergrößernder Apertur und die Kristalle werden breiter. Bei der Apertur von 0,4 D_m sind die Quarzkristalle in der Adermitte ähnlich breit wie die Körner im Nebengestein, wohingegen bei der Apertur von 6,4 D_m die Quarzkristalle dreimal so breit wie die Nebengesteinskörner sind (Abb. 5.9). Für die Bestimmung der Kristallbreiten wurde

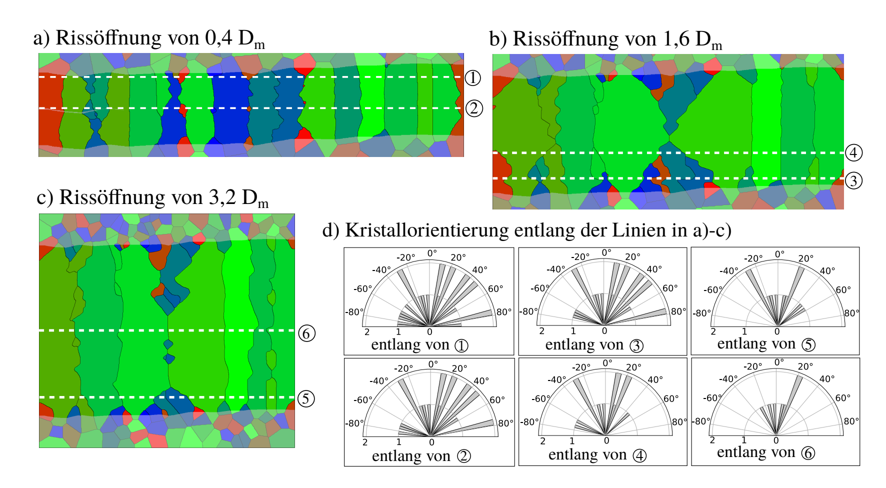


Abbildung 5.8: Vollständig zusammengewachsene Mineraladern mit Apertur von a) 0,4 D_m (zehn Riss-Versiegelungen), b) 1,6 D_m (fünf Riss-Versiegelungen) und c) 3,2 D_m (fünf Riss-Versiegelungen). Die Kristallorientierung entlang der Profillinien 1-6 in a)-c) ist in d) als Windrosendiagramm dargestellt.

die entstandene Mikrostruktur in horizontale Scheiben geschnitten und jeweils die Gebietsbreite durch die gezählten Körner geteilt.

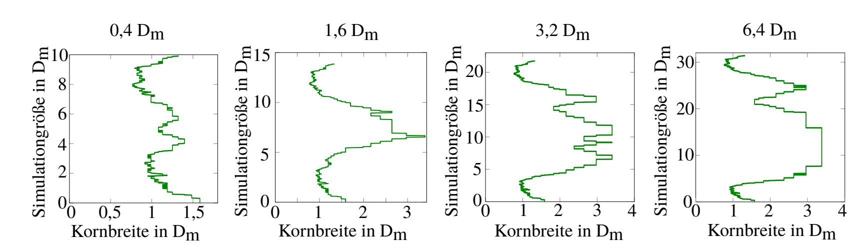


Abbildung 5.9: Gemessene Kristallbreite in den zusammengewachsenen Mineraladern aus Abb. 5.7 und 5.8.

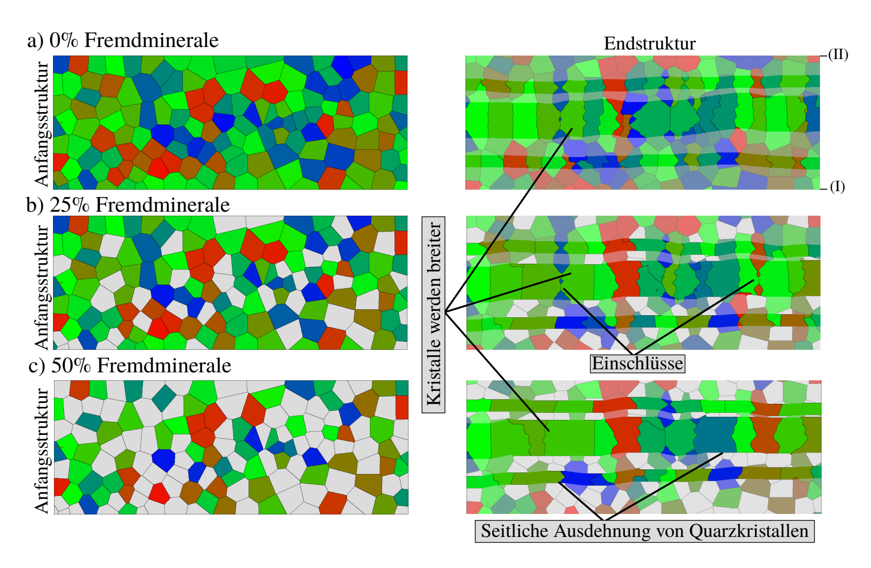


Abbildung 5.10: Der Anteil von Fremdmineralen (Albit) wird variiert mit a) 0%, b) 25%, und c) 50%. Die inerten Albitkörner sind in gräulich gekennzeichnet. Die linke Spalte zeigt die Initialstruktur und die rechte Spalte die vollständig zusammengewachsene Mineralader nach fünf Riss-Versiegelungen.

5.1.4 Einfluss von Fremdmineralen

Quarzreiche Metasedimente können Fremdminerale wie Kalzit, Glimmer oder Feldspat enthalten. Deswegen wird in diesem Abschnitt der Einfluss von unterschiedlichen Mengen von Fremdmineralen im Nebengestein auf die entstehende Kristallstruktur untersucht. Dabei wird der Anteil von den Fremdmineralen von 0-50% variiert. Da die wässrige Lösung im offenen Riss nur mit Quarz übersättigt angenommen wird, wachsen die Fremdminerale nicht und werden als inert behandelt. Dazu wird deren Mobilität zu sämtlichen anderen Phasen auf null gesetzt. Als Materialparameter für die Rissausbreitung werden die Eigenschaften der inerten Körner so gewählt, dass sie Feldspat (Albit) entsprechen (E=88,8GPa, ν=0,25 aus [267]). Zudem wird der Einfachheit halber der Risswiderstand von Albit isotrop und halb so groß wie von Quarz gewählt (ähnliches Verhältnis wie in [268]).

Das jeweilige Initialgebiet (1200x450Δx mit 150 Körner) mit variierendem Anteil inerter Phasen ist auf der linken Seite in Abbildung 5.10a-c dargestellt, wobei die einzelnen Körner wie in den vorherigen Abschnitten zufällig orientiert sind. Hier wird auch erlaubt, dass der Anriss im Nebengestein eingesetzt werden kann, wobei die zufällige Position in allen drei Fällen gleich ist und vor Simulationsstart bestimmt wurde (direkte Vergleichbarkeit möglich).
Der Riss breitet sich ähnlich wie im vorherigen Abschnitt anisotrop in den Quarzkörnern aus und durchbricht die Albitkörner gerade (isotroper Risswiderstand). Während der Versiegelung kommt es zu keinem epitaxialen Wachstum der inerten Körner, was dazu führt, dass sich die Quarzkristalle seitlich über die inerten Albitkörner ausdehnen und breiter werden als im monomineralischen Quarzgestein (Abb. 5.10a). Dieser Fall wird als neuer Radiatorarchetyp im Folgenden mit *inerter Nachbar* bezeichnet. Das Vorliegen von inerten Körnern führt dazu, dass sich ungünstig orientierte Kristalle ausbreiten können, da in ihrer unmittelbaren Umgebung mehr Raum durch nicht wachsende Albitkörner vorliegt. Dadurch entstehen breitere Kristalle (weniger Kristalle in Mineralader vorhanden: Abb. 5.11a,b), was in der Literatur bereits bei bi-mineralischen Quarzadern [98] oder in Kalksteinen beschrieben wurde [35, 124].

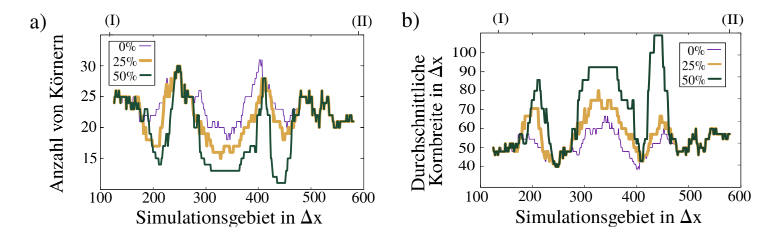


Abbildung 5.11: Auswertung der Simulationen aus Abbildung 5.10: a) Anzahl der Körner und b) durchschnittliche Kornbreite in der zusammengewachsenen Quarzader. Dazu ist die Quarzader von (I) nach (II) (in Abb. 5.10a) in horizontale Scheiben geschnitten und die Anzahl der Körner wird gezählt.

5.1.5 Quarzadern mit schräger Öffnungstrajektorie

Bisher wurde während der Rissausbreitung eine Belastung in vertikaler Richtung (Modus I) aufgebracht. In diesem Abschnitt wird nun der Einfluss einer schrägen Rissöffnungstrajektorie auf die Kristallstruktur in den Quarzadern untersucht. Dazu werden die beiden Fälle mit Wiederaufriss von (I) vollständig und (II) partiell zusammengewachsenen Quarzadern betrachtet.

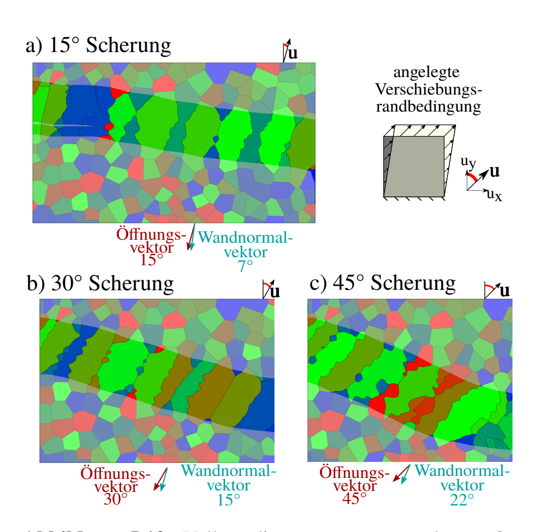


Abbildung 5.12: Vollständig zusammengewachsene Quarzader mit schräger Rissöffnung von a) 15°, b) 30° und c) 45°. Das Öffnungsinkrement ist 0,8 D_m. Die verwendete Verschiebungsrandbedinung ist rechts oben dargestellt. Unten in a)-c) ist ein Unterschied zwischen Wandnormalvektor (Normale der Bruchfläche) und dem Öffnungsvektor (angelegte RB) zu erkennen.

Im ersten Fall wird ein Anriss am oberen linken Rand des Simulationsgebiets eingesetzt. Dann wird eine Last mit einem Winkel von 15°, 30° und 45° zur vertikalen Richtung aufgebracht (Abb. 5.12a-c). Der Riss breitet sich erwartungsgemäß aufgrund der vorliegenden Zug- und Scherbelastung (u_x und u_y) schräg durch das Gestein aus. Dabei wird der Risspfad vom anisotropen Risswiderstand und vom Spannungszustand (senkrecht zur kleinsten Hauptspannung[1]) beeinflusst. Nachdem die Probe vollständig gebrochen ist wird die Fläche unterhalb der

[1] Im geologischen Kontext haben die Druckspannungen ein positives Vorzeichen, da diese in unterirdischen Umgebungen dominant sind.

Bruchfläche nach unten in Richtung der Belastung geschoben (vertikale Apertur 0,8 D_m). Da das Simulationssetup und die Rissausbreitung nicht periodisch ist und die untere Risshälfte nach links geöffnet wird, wird ein Teil der rechten Seite abgeschnitten (dort wo die untere Hälfte nicht mehr vorhanden ist).
Es bilden sich durch die Verbindung der Kristallfragmente ähnlich wie in den vorherigen Abschnitten gezackte Korngrenzen und Kristalleinschlüsse. Wenn die Scherbelastung größer wird, ist eine zunehmende axiale Rotation der vorliegenden Kristalle erkennbar. Die vorliegenden Kristalle zeigen nach fünf Riss-Versiegelungen in die Richtung der Rissöffnung. Um die Richtung der Rissausbreitung zu analysieren wird zusätzlich der Winkel zwischen der Fläche vom Nebengestein und der Mineralader gemessen (Wandnormalvektor). Die Richtung des Wandnormalvektors und des Belastungsvektors unterscheiden sich, da die Richtung der kleinsten Hauptspannung und des Öffnungsvektors verschieden ist.
Im Gegensatz zum ersten Fall (siehe oben) wird im zweiten Fall das erneute Aufreißen von partiell versiegelten Mineraladern untersucht. Dabei wird zwischen zwei unterschiedlichen Fällen (II-a) und (II-b) unterschieden. Im ersten Fall (II-a) ist die Öffnungstrajektorie konstant und im zweiten Fall (II-b) verändert sie sich während der einzelnen Riss-Versiegelungen.
Im ersten Fall (II-a) wird der konstante Öffnungsvektor von 30° in allen Simulationen angelegt. Nach der ersten Rissausbreitung (Anriss links oben in Abb. 5.13a) und Versiegelung (Abb. 5.13b) wird der neue Riss in der partiell porösen Ader initiiert sobald sich günstig orientierte Kristalle wieder verbunden haben und der Rest des Risses noch porös ist (Abb. 5.13c). Der Zeitschritt für die erneute Rissinitiierung ist dabei in allen Simulationen gleich gewählt. Der neue Riss lokalisiert an der schwächsten Stelle und breitet sich durch die Quarzaderkristalle aus. Dies führt zur Bildung von isoliert stehenden elongierten Kristallbrücken, wo viel Porenraum zwischen den Kristallbrücken ist (Abb. 5.13d,e), oder zu seitlich verbundenen Kristallbrücken (wenig Porenraum dazwischen). Der hier beobachtete Mechanismus zur Bildung von länglichen Kristallbrücken wurde bereits in Lander und Laubach [90] beobachtet und stimmt mit dieser Beschreibung überein. Nach fünf Riss-Versiegelungen

wächst die poröse Mineralader vollständig zusammen (Abb. 5.13e). Im Gegensatz zum ersten Fall (I) bilden sich hier nur sehr wenige gezackte und viele gerade Korngrenzen. Die seitlich verbindenden Kristallbrücken (rechts) weisen gezackte Korngrenzen auf, da diese in direkter Wachstumskonkurrenz mit Nachbarkristallbrücken stehen. Die Kristallbrücken können seitlich die ungünstig orientierten Nachbarkristalle überwachsen, was zu flachen und wenig gezackten Korngrenzen führt, falls sich vertikale m-Flächen in der Adermitte treffen (Abb. 5.13e). Der Unterschied zwischen Öffnungs- und Wandnormalvektor ist ähnlich wie in Fall (I) erkennbar.
Im zweiten Fall (II-b) wird für die erste Rissausbreitung eine vertikale Last auf-

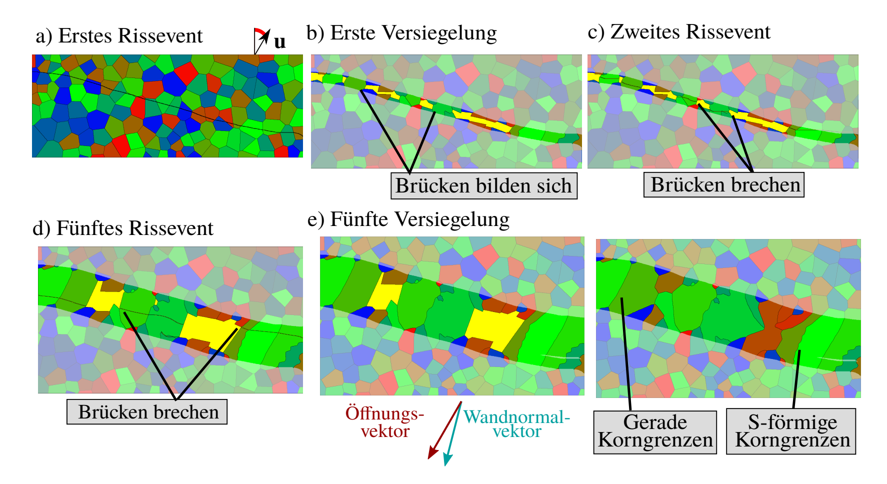


Abbildung 5.13: Partiell zusammengewachsener Riss wird mit schrägem konstanten Öffnungsvektor erneut geöffnet (Inkrement 0,8 D_m). a) und b) Erste Riss-Versieglung mit Verschiebungsrandbedingung in a). c) und d) Zweites und Fünftes Rissevent mit Bruch der länglichen Kristallbrücken. e) Fünfter Kristallwachstumsprozess mit Kristallbrücken in poröser Ader (links) und vollständig versiegelter Mineralader (rechts) mit unterschiedlichen Korngrenzstrukturen.

gebracht, die zu einem flachen Risspfad führt (Abb. 5.14a,b). Bei der zweiten Riss-Versiegelung (Abb. 5.14c) wird dann der Öffnungsvektor auf 30° gesetzt und die Rissausbreitung wird wie in (II-a) bei der partiell zusammengewachsenen Mineralader gestartet, nachdem sich Kristallbrücken gebildet haben. Da

die Quarzader schwächer als das Nebengestein ist (wie in Virgo et al. [39]), bildet sich der Riss in der Mineralader. Dies führt zu ähnlichen Kristallstrukturen wie im Fall (II-a). Der Ort, an dem Riss lokalisiert, hängt davon ab, wie weit der Nachbarkristall einer Kristallbrücke in den offenen Riss gewachsen ist. Sofern ein Nachbarkristall langsam wächst (Abb. 5.14d) lokalisiert der Riss nahe an der Nebengestein-Ader-Grenze, wohingegen der Riss weiter in der Adermitte lokalisiert, wenn die Nachbarkristalle der Kristallbrücken schneller wachsen. Im Gegensatz zum vorherigen Fall (I) und (II-a) ist hier der Winkel zwischen Öffnungs- und Wandnormalvektor nahezu gleich wie die angebrachte Scherbelastung (Abb. 5.14e).

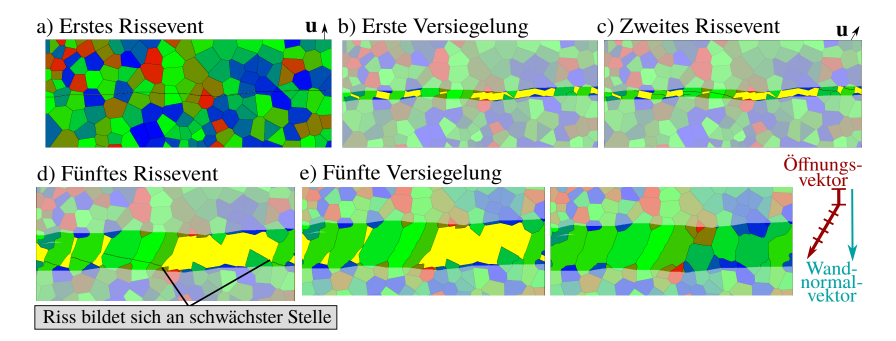


Abbildung 5.14: Partiell versiegelte Quarzader mit variierendem Öffnungsvektor (Inkrement 0,8 D_m). a) Gerade Bruchfläche im ersten Rissevent durch Modus I Last. b) Kristallbrücken bilden sich während erster Versiegelung. c) und d) Zweites und fünftes Rissevent mit schräger Last. e) Fünftes Kristallwachstumsevent mit länglichen Kristallbrücken im porösen Zustand (links) und mit geraden und gezackten Korngrenzen im vollständig zusammengewachsenen Zustand (rechts).

5.1.6 Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse

Die hier gezeigten Studien mit kombinierter Bruchbildungs- und Kristallwachstumssmodellierung zeigen Einblicke in den Mechanismus der Riss-Versiegelung. Die Ergebnisse erweitern bisherige Arbeiten zur Versiegelung [90, 98, 100, 187, 241], in denen verschiedene Einflussfaktoren auf die Bildung von Mineraladern gezeigt wurden. Die präsentierten Ergebnisse sind mit den bisherigen Arbeiten zur Bildung von Mineraladern in Übereinstimmung und zeigen neue Aspekte zur Entstehung von verschiedenen Radiotortypen. Diese Arbeit zeigt auch als eine der ersten wie der Risspfad von der entstehenden Mikrostruktur beeinflusst wird und sich über die Zeit verändert.

Die Kristallstrukturen in natürlichen ataxialen Mineraladern zeigen eine Reihe unterschiedlicher Formen. Um deren Entstehung genauer zu verstehen, wurde zuerst in einem Zweiphasengebiet die Bildung von charakteristischen Korngrenzstrukturen gezeigt. In der Arbeit von Urai et al. [36] wurde die Entstehung von Radiatoren mit einem isotropen Kristallwachstumsmodell in Kombination mit einer schrägen Rissöffnungen erklärt, was bei reiner Modus I Belastung zu geraden Korngrenzen führen würde. Jedoch zeigen die hier vorgestellten Studien, dass für die Bildung von gezackten Korngrenzen in Normal- und Scheröffnungen ein anisotropes Kristallwachstum notwendig ist (wie in Ankit et al. [187]). Die hier präsentierten Simulationsstudien zeigen, dass die Morphologie der Korngrenzen von der Orientierung eines Kristalls und dessen Nachbarkristallen in Kombination mit der Rissöffnung, dem Ort eines neuen Risses und der Anwesenheit von sekundären Mineralen abhängt. Es ist weiter anzunehmen, dass zusätzliche Parameter die Korngrenzbildung beeinflussen, wie Beschichtung von Kornoberflächen mit reduzierter Wachstumsgeschwindigkeit (Kapitel 4; [37, 118, 119]) oder wenn mehrere Minerale gleichzeitig wachsen [98]. Dies wird jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht und kann in weiteren Forschungsarbeiten genauer betrachtet werden.

In dieser Arbeit kommt es zu rein transgranularer Bruchbildung, da die Korngrenzen gleich stark wie die Körner im Nebengestein und die Quarzkristalle sind. Dies kommt beispielsweise in Quarzit vor, der stark kompaktiert ist und rein an Quarz ist. Wenn wie in anderen quarzreichen Gesteinen schwache Korngrenzen vorliegen, können diese mit einer Verringerung des Korngrenzrisswiderstandes (wie z. B. in Prajapati et al. [241]) in zukünftigen Arbeiten erweitert werden. Diese Einbeziehung könnte dann auch zusätzliche Informationen für die lokalisierte (Riss-Versiegelung) und delokalisierte (Riss-Sprung) Aderbildung liefern und einen Übergang der beiden Prozesse noch genauer vorhersagen. Es werden für eine bessere und genauere Vergleichbarkeit der numerischen und natürlichen Mineraladern weitere Daten benötigt, wie beispielsweise Öffnungstrajektorie, Temperatur, Druck und chemische Zusammensetzung des Fluids. Zudem können durch die Einbeziehung von variierenden Öffnungsinkremente weitere Einblicke in die Riss-Versiegelung bei Vorliegen von komplexen Spannungszuständen erlangt werden.

Die beiden Prozesse der Rissausbreitung und Kristallisation beeinflussen sich aufgrund der aufeinanderfolgenden Simulationsmethodik gegenseitig. Der Risspfad hängt von der vorliegenden Kristallstruktur ab und die Kristallstruktur vom vorherigen Rissprozess. Dementsprechend ändert sich der Risspfad während der einzelnen Zyklen (Abb. 5.7). Insbesondere in der Modellierung der partiell zusammengewachsenen Mineraladern ist die Einbeziehung der Rissmodellierung wichtig und essentiell (Abb. 5.13, 5.14), da der Ort der Risslokalisierung vom Spannungszustand (schwächster Punkt) abhängt. Dementsprechend würde ein vorher bestimmter (künstlich generierter) Riss zu anderen Mikrostrukturen führen. Deswegen erscheint die Modellierung der Rissausbreitung für eine genaue Abbildung und Vorhersage der Entstehungsmechanismen von ataxialen Mineraladern notwendig.

Die Kristalle in den Simulationen mit schräger Öffnungstrajektorie zeigen eine hohe Trackingeffizienz und folgen dem Öffnungsvektor, da die Rissapertur klein im Vergleich zur Korngröße ist (0,8 D_m). Dies tritt ähnlich auch bei antitaxialen Mineraladern auf [36, 99]. Für größer werdende Aperturen werden

vermutlich weniger Kristallfragmente sich in der Adermitte wieder treffen und die Kristalle werden der Öffnungstrajektorie weniger stark folgen (niedrigere Trackingeffizienz), was dann auch zur Bildung einer Mittellinie führen kann. Eine interessante weiterführende Fragestellung ist ab welchen Öffnungswinkeln die Kristallfragmente sich nicht wieder verbinden.

Die hier gezeigten Studien sind ausschließlich in 2D durchgeführt um die Rechenzeit der Bruchbildungs- und Kornwachstumsprozesse in polykristallinem Gestein in Grenzen zu halten. Die vorliegenden Phasenfeldmodelle sind auch in 3D anwendbar, allerdings werden speziell die mechanischen Berechnungen in 3D äußerst rechenintensiv. In den 3D-Rechnungen sind die Körner heterogener orientiert und das Wachstum in und aus der Simulationsebene wird mit einbezogen. Basierend auf den vorherigen Arbeiten [124, 187] wird jedoch erwartet, dass die Resultate der 2D-Studien auch in 3D gültig sind. Eine Erweiterung ins Dreidimensionale ist zwingend erforderlich für Strömungssimulationen mit Permeabilitätsanalysen [171, 265].

Die hier vorgestellten Methoden und Studien können das Verständnis der Entstehung von gezackten Korngrenzen und komplexen Kristallformen in ataxialen Mineraladern verbessern und Einblicke in die strukturelle Bildung von gestreckten Kristallen liefern. Abbildung 5.15 zeigt einen Vergleich von natürlichen zu den numerischen Kristallstrukturen, wobei repräsentative Ausschnitte ausgewählt wurden. Diese natürlichen Quarzadern stammen aus Portugal (in der Nähe von Carrapateira und Almograve) und zeigen eine gute qualitative Übereinstimmung mit den Phasenfeldsimulationen. Dabei sind typischen Strukturen wie gezackte und flache Korngrenzen und schräge Kristalle erkennbar. Des Weiteren sind ähnliche Strukturen wie in hydrothermalen Wachstumsexperimenten [118, 119] zu sehen, wie Wachstumskonkurrenz oder das Überwachsen von Sekundärmineralen.
Die Phasenfeldsimulationen können die Entwicklung natürlicher Mikrostrukturen mit unterschiedlichen Randbedingungen nachbilden. Somit können mit dem Vergleich der Simulationen Rückschlüsse auf die Bildungsmechanismen

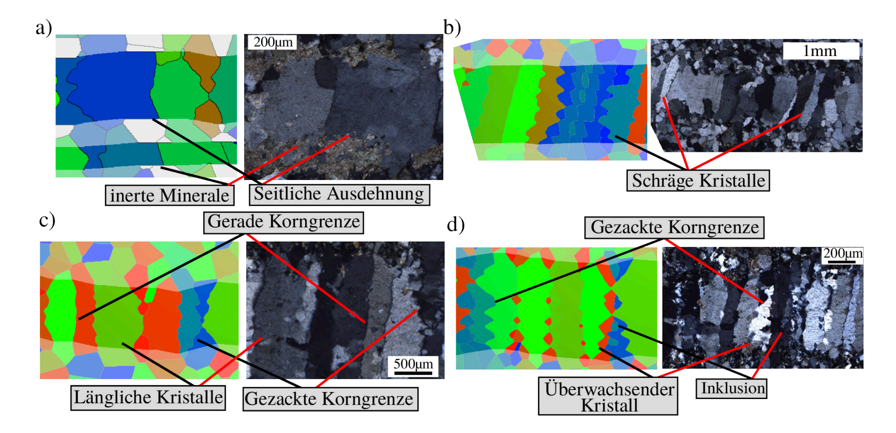


Abbildung 5.15: Lichtmikroskopische Aufnahmen von natürlichen Quarzadern (gekreuzte Polfilter) aus Portugal (nahe Almograve (Al) und Carrapateira (Ca)) im Vergleich zu den numerischen Mikrostrukturen. a) Quarzkristalle überwachsen sekundäre Minerale in Quarzit (nahe Al) und breiten sich seitlich aus. b) Schräge Kristalle in Quarzit nahe Al. c),d) Charakteristische Strukturen der Mineraladern in Quarzit nahe Ca.

natürlicher Mineraladern gezogen werden. Beispielsweise kann die Kristallbreite in der Mineralader und die Größe der Korngrenzradiatoren einen Hinweis auf die Apertur liefern (Abb. 5.8), wobei ein breiterer Kristall und zackige Korngrenzen mit mehr Abstand zwischen den einzelnen Radiatoren auf eine größere Rissöffnung hindeuten. Des Weiteren deutet eine größere Anzahl von isolierten Kristalleinschlüssen auf eine kleine bis mittlere Apertur mit weit fortgeschrittener Versiegelung bei Wiederaufriss hin. Zudem können flache Korngrenzen ein Indiz für frühes erneutes Aufreißen in partiell versiegelten Mineraladern (Kristallbrücken) sein (Abb. 5.13).

5.2 Übergang von lokalisierter zu delokalisierter Bruchbildung

Im vorherigen Abschnitt wurde der Einfluss von verschiedenen Parametern, wie der Öffnungstrajektorie oder der Apertur, auf die entstehende Mikrostruktur gezeigt. Dabei ist die Betrachtung auf die Bildung von wiederholt aufreißenden Quarzadern beschränkt, die mit jeder weiteren Iteration dicker werden. Der Anriss wird dort stets in der Mineralader gesetzt, wobei dies einer Lokalisierung des Risses an einer schwachen Stelle außerhalb des Simulationsgebietes entspricht.

Im Gegensatz dazu treten in natürlichen Systemen dicke Quarzadern (Multi-Riss-Versiegelung) [72] häufig Seite an Seite neben vielen dünnen (haarbreiten) Quarzadern auf (Abb. 2.9), welche nur einmalig gerissen und zusammengewachsen sind. Die beiden Mineraladertypen werden dementsprechend Riss-Versiegelung und Riss-Sprung [96] genannt. Es ist aus bisherigen Studien bekannt [82, 97], dass sich ein neuer Riss im umliegenden Gestein bildet (Riss-Sprung), wenn eine Mineralader stärker als das Nebengestein ist und dass eine schwache Mineralader zur lokalisierten Rissbildung (Riss-Versiegelung) führt. Der Übergang der beiden Prozesse auf Mikrostrukturebene wurde bis jetzt noch nicht quantifiziert. Im nachfolgenden Abschnitt werden die elementaren Prozesse bei der Bildung von Quarzadern auf Kornskala erläutert und der Übergang von Riss-Sprung zu Riss-Versiegelung in Sandsteinen gezeigt. In einigen Abbildungen werden nur Ausschnitte von Simulationsergebnissen gezeigt, was eine kompakte Darstellung ermöglicht. Die Bilder der vollständigen Strukturen sind im Begleitmaterial [250] zu finden.

5.2.1 Erzeugung des Simulationsgebietes

Als Simulationsgebiet wurde, ähnlich wie im vorherigen Abschnitt, ein Gebiet mit 1200 Zellen in x- und 450 Zellen in y-Richtung mit einem Voronoi-Algorithmus mit 150 Körnern erstellt, in dem die Kristallorientierungen zufällig verteilt sind. Im Gegensatz zur Struktur in Abschnitt 5.1 sind hier auch Mikroporen im Gestein, die zufällig an Quadrupelpunkten eingesetzt wurden. Dies soll einen mikroporösen Quarzit nachahmen (Abb. 5.16). Es wird während der mechanischen Simulationen eine Modus I Belastung angelegt. Nachdem die Probe vollständig durchbrochen ist, wird sie in einem einzigen Schritt in Belastungsrichtung geöffnet, wobei die untere Fläche nach unten geschoben wird. Danach wird epitaxiales Kornwachstum initiiert und die Versiegelung startet. Diese gestaffelte Riss- und Kornwachstumssimulation wird fünf Mal wiederholt. Es wurden verschiedene Gitterauflösungen für die Riss- und Versiegelung getestet, wobei hier ein Gitter verwendet wird, das eine gute Übereinstimmung mit noch feineren Gittern (vier mal so fein) zeigt (Abweichung<2%) und die Berechnung der Rissbildung und Versiegelung in polykristallinen Kornpackungen in angemessener Rechenzeit ermöglicht.

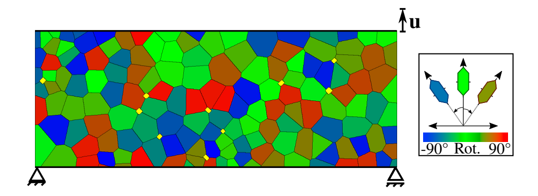


Abbildung 5.16: Simulationsgebiet der porösen Quarzmikrostruktur mit Modus I Belastung. Die Farben zeigen die Kristallorientierung an und die Poren sind gelb dargestellt. Adaptiert aus [126].

Um den Einfluss der Restporosität im offenen Riss zu untersuchen wurden verschiedene Simulationsserien durchgeführt, wobei in jeder Serie das Kristallwachstum nach demselben Zeitschritt gestoppt wird (isochron) und dann die neue Rissbildung gestartet wird. Die jeweilige Kristallwachstumszeit wird in den unterschiedlichen Serien variiert. Während

der Versiegelung wird eine ursprünglich vorhandene Pore im Gestein als abgeschlossen und isoliert von der übersättigten Lösung angenommen und bleibt intakt, da sie sich im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befindet und keine Konnektivität zum Fluid hat. Nachdem die Pore durchbrochen ist und Kontakt zum übersättigten Fluid hat wächst sie vollständig zusammen.

5.2.2 Ergebnisse der Untersuchungen

Ergebnisse der Phasenfeldmodellierung

Die oben beschrieben Quarzmikrostruktur wird mechanisch belastet. Die im Gestein befindlichen Poren sind während der Belastung Schwachstellen, an denen sich Mikrorisse bilden und sich von dort ausbreiten [72]. Die gebrochene Struktur wird auf eine Apertur a geöffnet und das epitaxiale Kristallwachstum auf den Quarzkörnern wird initiiert (Abb. 5.17a), wobei die Apertur ähnlich groß wie die Korngröße im Nebengestein ist. Wie im vorherigen Abschnitt ist die Kristallwachstumsgeschwindigkeit der rauen (irrationalen) Flächen zu Beginn schnell (Abb. 5.17a) und fällt ab, nachdem sich Facetten gebildet haben [49]. Dies ist auch in einem Dreikorngebiet beobachtbar, das den hier beschrieben Effekt genauer beschreibt (Abb. 5.18). Während der Versiegelung überbrücken günstig orientierte Kristalle (c-Achse senkrecht zur Bruchfläche) schnell den offenen Riss (bevor euhedraler Terminierung der c-Achse; siehe Abb. 5.17a und [90]). Kristalle mit einer geneigten c-Achse erreichen ihre euhedrale Form und verbinden sich mit einer langsameren Geschwindigkeit, die jeweils von ihrer axialen Drehung abhängt. In den Regionen mit prismatischen Flächen ist die Versieglung am langsamsten (Abb. 5.18). Nach einem vorher festgelegten Versiegelungszeitinkrement t_s wird das Kornwachstum gestoppt und ein neuer Riss wird durch die mechanische Belastung des Gesteins initiiert. Dieser Prozess wird fünf Mal mit konstant gehaltener Apertur a wiederholt, wobei dieses Verfahren die essentiellen Bestandteile des Mechanismus der Riss-Versiegelung erfasst.

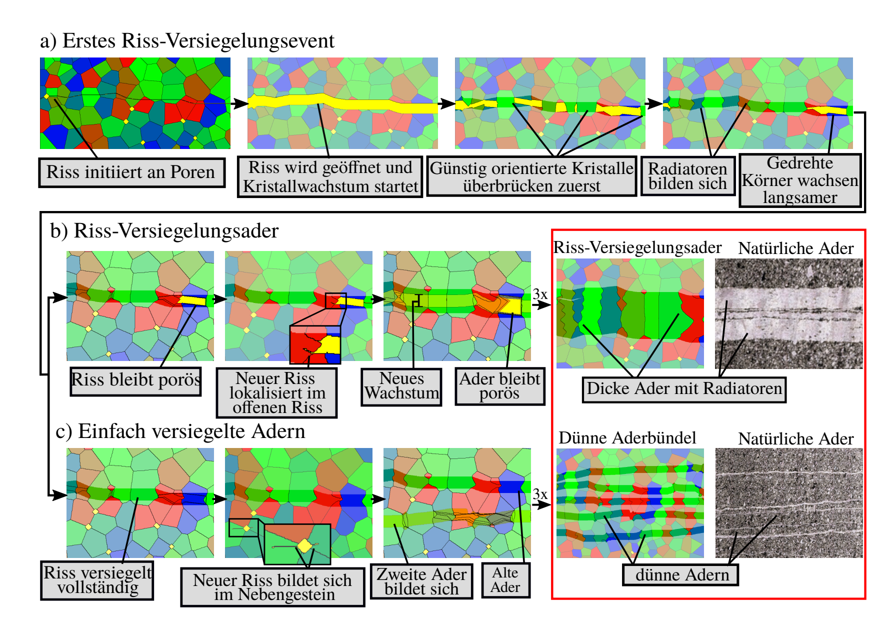


Abbildung 5.17: Bildung von unterschiedlichen Typen von Quarzadern in repräsentativen Ausschnitten: a) Erste Riss-Versiegelung mit Rissbildung (links) und Versiegelung (rechts). Während des Kristallwachstums verbinden sich die Kristalle mit ihrem Fragment von der anderen Bruchseite. Die Rissöffnung ist 0,8 D_m. b) Dicke mehrfache reaktivierte und c) einfach zusammengewachsene Mineraladern bilden sich aufgrund von unterschiedlicher Versiegelungszeit. Die simulierte Struktur bricht entweder an den Poren im Nebengestein (wenn vorher vollständig versiegelt) oder in der partiell offenen Mineralader. Das initiale Gestein ist gräulich hervorgehoben, das Fluid ist in Gelb dargestellt. Zwischenstadien des Wachstums sind in schwarzen Isolinien zu sehen. Rechts ist ein Vergleich der finalen numerischen zu natürlichen Mineraladern aus Abbildung 2.9 zu sehen. Adaptiert aus [126].

In den Simulationen treten sowohl dünne, einfach zusammengewachsene als auch dicke Mineraladern auf (Abb. 2.9, 5.17b,c), wobei deren Bildung von der jeweilig verwendeten Versiegelungszeit t_s abhängig ist (Abb. 5.19a). Wenn t_s hinreichend groß ist wächst die Mineralader komplett zusammen und delokalisierte einfach versiegelte Aderbündel entstehen. Dabei ist die Quarzader stärker als das Nebengestein (Abb. 5.17c), da in der Ader keine Schwachstellen (Poren) vorhanden sind und sich ein Riss im Nebengestein an Poren

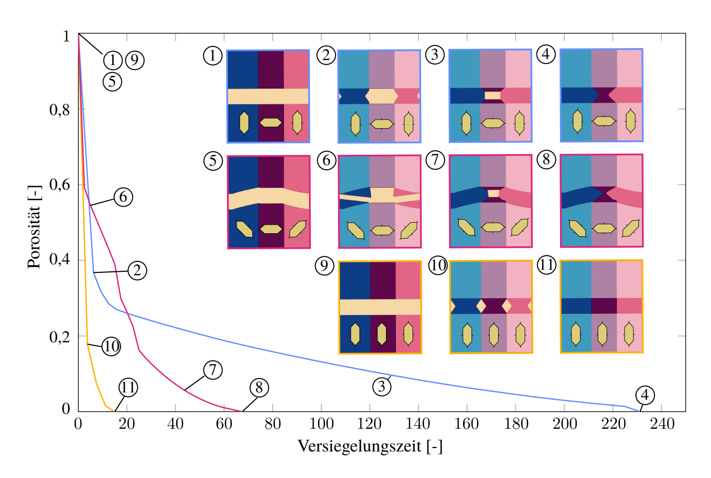


Abbildung 5.18: Porositätsentwicklung (normiert auf Startwert) eines Dreikornsystems mit drei charakteristischen Kornorientierungen (siehe in Ausschnitten). Die Nummern im Plot geben das Zwischenstadium der Versiegelung in den Bildern an, dabei entspricht die Farbe des Plots der jeweiligen Umrahmung der Bilder. Die günstig orientierten Kristalle (vertikale c-Achse) versiegeln schneller und unvorteilhaft orientierte Kristalle (horizontale c-Achse, nur m-Fläche wächst) wachsen langsamer. Diese Regionen können als Nukleationspunkte für einen lokalisierten Wiederaufriss dienen. Adaptiert aus [126].

bilden kann. Dieser Prozess wird als Riss-Sprung-Mechanismus bezeichnet. Wenn t_s kürzer ist bilden sich dicke Quarzadern, da noch Poren in der unvollständig zusammengewachsenen Struktur vorhanden sind und als Schwachstelle dienen: Die Ader ist schwächer als das Nebengestein (Abb. 5.17b). In diesen Quarzadern vergrößert ein neues Rissevent den verbleibenden Porenraum in der Ader. Damit vergrößert sich auch die Zeit, die die Mineralader braucht um wieder vollständig zusammenzuwachsen und sich ein neuer Riss wieder im Nebengestein (delokalisiert) bilden kann (Abb. 5.19a). Solange sich die lokal vorhandenen Bedingungen nicht verändern, hat eine reaktivierte Mineralader die Tendenz im Modus der Multi-Riss-Versieglung zu bleiben (Abb. 5.19a,b). Es wird darauf hingewiesen, dass die verbleibende Porosität in der Mineralader nicht null sein muss, damit es zur delokalisierten Rissbildung kommt. Dieser Übergang hängt von der kritischen Porengröße p* ab, die hier in der Größenordnung der Porengröße des Nebengesteins liegt.

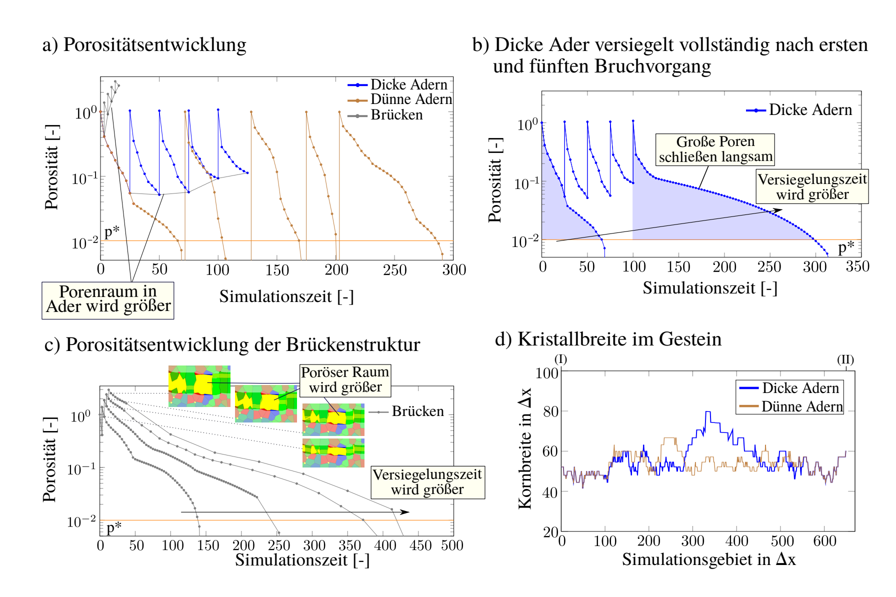


Abbildung 5.19: Auswertung der dünnen und dicken Quarzadern aus Abbildung 5.17: a) Porositätsentwicklung in den Mineraladern über die Zeit (normiert auf Startwert der ersten Versiegelung). Nachdem die Porosität im offenen Riss unterhalb der Porosität im Nebengestein fällt (orange Linie) kommt es zur delokalisierten Bruchbildung. Die angegebene Porosität ist auf die Initialporosität im offenen Riss normiert. b) Versiegelungszeit der dicken Mineralader. Im fünften Event braucht die offene Pore länger um wieder vollständig zu schließen, da der vorhandene Porenraum durch langsames euhedrales Wachstum gefüllt wird. c) Die Brückenstruktur erhöht sich auch die Zeit mit weiteren Events, um wieder delokalisiert zu brechen. d) Breite der Quarzkörner der Strukturen mit einfach zusammengewachsenen und dicke mehrfach reaktivierter Mineralader (entlang von (I)-(II) in Abb. 5.20 gemessen). Adaptiert aus [126].

Die vorgestellten Simulationen reproduzieren nicht nur den Prozess des Riss-Sprungs und der Riss-Versiegelung, sie zeigen auch die Bildung weitere charakteristische Mikrostrukturen, die in syntaxialen Quarzadern auftreten. Wenn die Versiegelungszeit noch kürzer gewählt wird, bildet sich ein neuer Riss, wenn nur isolierte Kristallbrücken vorhanden sind (Abb. 5.19a, 5.20a oder wie im vorherigen Abschnitt 5.1.5). Die volumetrische Wachstumsgeschwindigkeit der Brücken ist hoch, was ein Fortbestehen der Brücken bei Wiederaufriss gewährleistet. In den Quarzadern die mehrfach reaktiviert werden treten gezackte

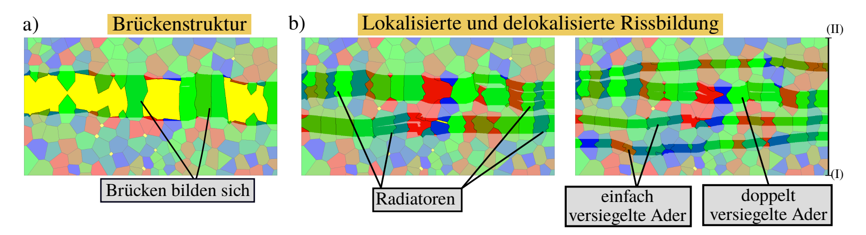


Abbildung 5.20: Weitere Mineraladertypen als in Abb. 5.17, die in den Simulationen mit konstanter Apertur und Versiegelungszeit auftreten: a) Brückenstruktur, b) gemischte Adern mit lokalisiertem und delokalisiertem Riss. a) Bei der Brückenstruktur ist die Versiegelungszeit kurz und ein neuer Riss bildet sich kurz nachdem sich die schnell wachsenden Kristalle (grünlich) wieder verbunden haben (siehe [90]). b) Gemischte Mineraladern mit lokalisiertem und delokalisiertem Riss treten auf, wenn die Versiegelungszeit zwischen den Fällen in Abb. 5.17 liegt. Die Kristallgröße in den lokalisierten Mineraladern wird über die Zeit größer und weiter (Wachstumskonkurrenz), was in späteren Kristallwachstumsevents dazu führt, dass die offene Pore sich schließen kann (Korngrößeneffekt, große Körner wachsen schneller) und sich ein neuer Riss delokalisiert bildet. Wenn die Versiegelungszeit näher an den dicken Quarzadern liegt (reine Multi-Riss-Versiegelung) bilden sich eher dicke und weniger wahrscheinlich dünne Mineraladern. Mehr dünne Quarzadern (und weniger dicke) treten bei längeren Versiegelungszeiten auf. Adaptiert aus [126].

Korngrenzen auf, die als Radiatoren [18, 187] schon oben in Abschnitt 5.1 genauer erläutert wurden. Diese bilden sich aufgrund der Wachstumskonkurrenz von Kristallen, die unterschiedlich orientiert sind und hängen von der Position ab, an der der Riss den Kristall durchbricht (Abb. 5.2-5.4; 5.17). Entweder entsteht durch eine erneute Riss-Versiegelung ein neuer Radiator oder ein bisheriger Radiator wird erweitert. Die Quarzkristalle in den dicken mehrfach reaktivierten Adern werden durch die vorliegende Wachstumskonkurrenz breiter, wohingegen die Korngröße in den delokalisierten (Riss-Sprung) Quarzadern bei dieser Apertur ähnlich wie die im Nebengestein ist (Abb. 5.19d).

Eine Simulationsreihe mit kleineren Rissaperturen (Hälfte von Abb. 5.17) zeigt, dass sich dort die gleichen Typen von Mineraladern wie bei größeren Aperturen bilden (Abb. 5.21a). Erwartungsgemäß ist die Versiegelungszeit t_s für den Übergang der Adertypen kleiner (Abb. 5.21b). Zudem sind die auftretenden Radiatoren, wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben, weniger stark ausgeprägt, da die Wachstumskonkurrenz schwächer ist (Abb. 5.21c).

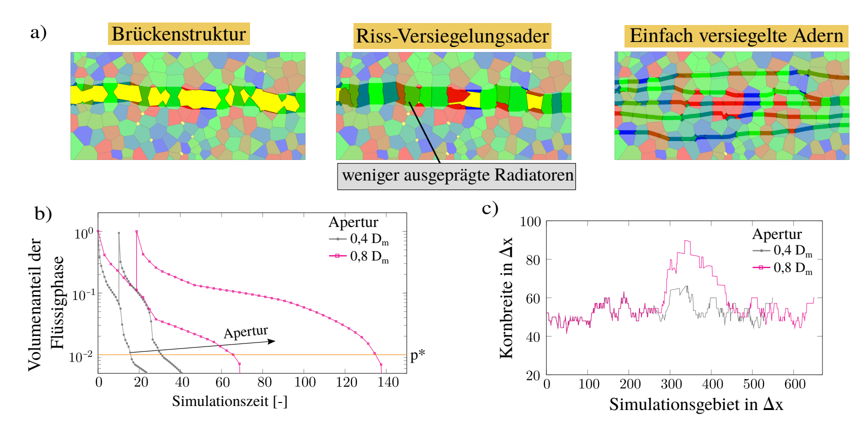


Abbildung 5.21: a) Gleiche Mineraladern bilden sich bei kleinerer Rissöffnung. b) Vergleich der Versiegelungszeit für beide Aperturen der dicken Adern nach dem zweiten Rissevent. Bei kleinerer Apertur sinkt die Versiegelungszeit ab und die delokalisierte Region wird schneller wieder erreicht. c) Kornbreite in der Struktur mit dicker Mineralader der beiden Aperturen. Adaptiert aus [126].

Probabilistische Simulationen von Quarzadern

Im nächsten Schritt wird die Modellierung der Mineraladern durch eine in natürlich vorkommenden Systemen vorhandene Variabilität von t_s und a komplexer gestaltet. Diese macht aufgrund der hohen Rechenzeiten der Phasenfeldsimulationen eine Vereinfachung der Vorgehensweise notwendig. Dafür werden in größeren repräsentativeren Gebieten Phasenfeldsimulationen von einfach zusammengewachsenen Mineraladern mit unterschiedlicher Apertur durchgeführt. Diese Gebiete beinhalten alle Kornorientierungen und können die unterschiedlichen lokalen Versiegelungsraten abbilden (siehe Abb. 5.18). In diesen größeren Simulationen wird die verbleibende Rissöffnung als Funktion der Zeit bis zur kompletten Versiegelung bestimmt (Abb. 5.22). Diese Information wird in den probabilistischen Quarzadersimulationen als Kriterium verwendet, welches bereits in den kleinen Gebieten beobachtet wurde: Ein neuer Riss bildet sich erneut in einer vorhandenen Mineralader, wenn $p > p^*$, ansonsten bildet sich ein neuer Riss im Nebengestein. Eine detaillierte Beschreibung der probabilistischen Simulationen der Quarzadern ist in Abschnitt A.4 im Anhang

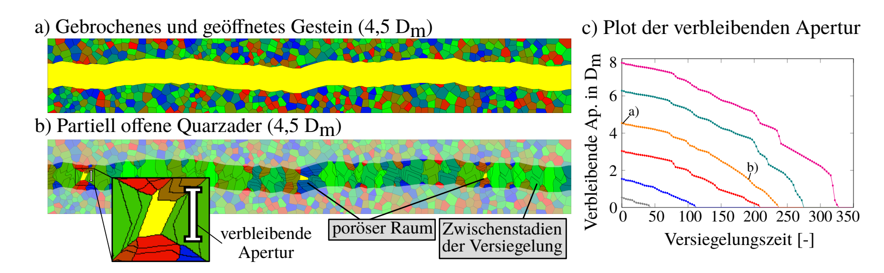


Abbildung 5.22: Einmal zusammenwachsende Struktur im großen Setup: a) Offener Riss. b) Partiell versiegelte Mineralader. Der Ausschnitt zeigt die verbleibende Öffnung, die in den probabilistischen Simulationen verwendet wird. Die schwarzen Linien in der Quarzader zeigen Zwischenstadien des Wachstums, das Nebengestein ist gräulich markiert. c) Plot der verbleibenden Aperturen in den Mineraladern für unterschiedliche Öffnungen. Adaptiert aus [126].

dargestellt. Dieses Verfahren ermöglicht die effiziente Berechnung von hunderten bis tausenden Riss-Versiegelungen für ausgewählte Verteilungen von t_s und a in kurzer Rechenzeit. Es wird eine Normalverteilung der beiden Parameter verwendet, wobei diese nicht kleiner als null sind.

Die Simulationen zeigen das Auftreten von drei unterschiedlichen Gebieten. Wie in den vollständig simulierten Phasenfeldsimulationen treten dünne Aderbündel auf, wenn die Versiegelungszeit lang ist (hoher Mittelwert) und dicke Quarzadern entstehen, wenn die Versiegelungszeit kurz ist (geringer Mittelwert), vergleiche Abbildung 5.23. Im Übergangsbereich dieser beiden Gebiete entstehen interessantere Strukturen. Es wird die dimensionslose Größe R definiert, die das Verhältnis der Durchschnittsöffnungsgeschwindigkeit zur Durchschnittsversiegelungsgeschwindigkeit im vorhandenen System beschreibt [99]. Bei $R \gg 1$ bilden sich euhedral Kristalle im offenen Riss (siehe Abb. A.13) und bei $R > 1$ dicke mehrfach reaktivierte Quarzadern (Abb. 5.23, 5.24). Wenn $R < 1$ ist bilden dünne einfach versiegelte Aderbündel. Sobald R in der Nähe von eins ist bilden sich sowohl dünne (Riss-Sprung) Aderbündel als auch dicke Mineraladern und erzeugen die Strukturen, die in Abbildung 5.23 dargestellt sind.

Eine weitere dimensionslose Zahl ist χ, die das Verhältnis des geöffneten zum zusammengewachsenen Volumen einer Riss-Versiegelung angibt. Wenn $\chi = 1$, ändert sich der Porenraum in einer Mineralader zwischen zwei Events nicht,

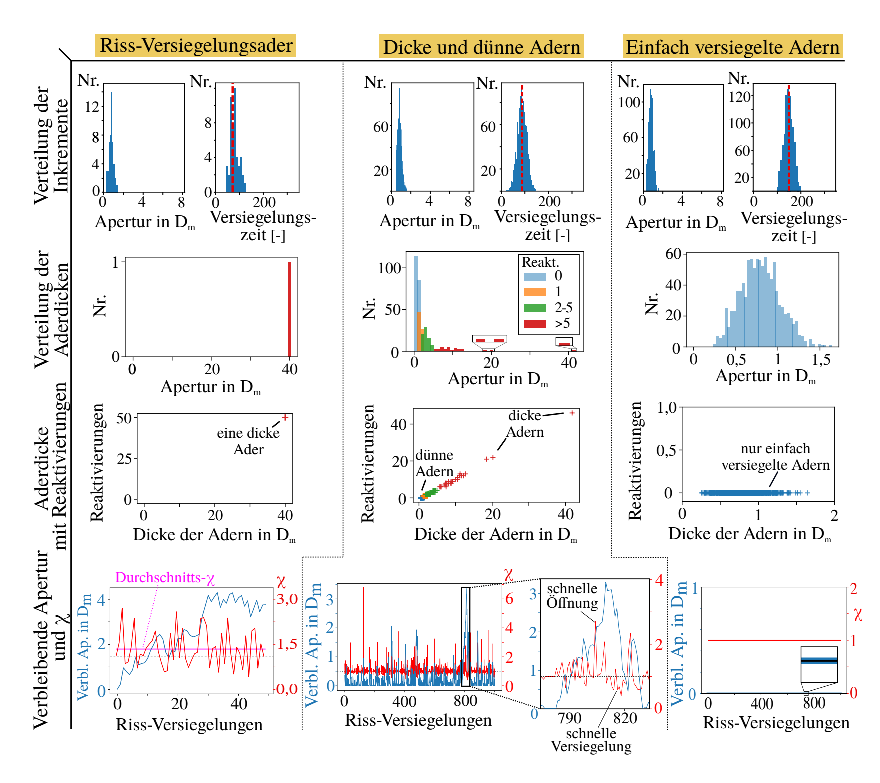


Abbildung 5.23: Probabilistische Quarzadersimulationen: Drei Fälle mit normal verteilten Werten für die Apertur und Versiegelungszeit (oben). Der Mittelwert der Versiegelungszeit ist rot markiert und steigt von links nach rechts an. Links: Bei kurzer Versiegelungszeit bildet sich eine dicke Mineralader, die immer reaktiviert wird. Die verbleibende Öffnung ist immer größer als null (untere Zeile) und das mittlere χ (χ =geöffnetes/zusammengewachsenes Volumen) ist größer als eins. Rechts: Bei großer Versiegelungszeit verheilen die Mineraladern komplett und es bildet sich immer eine neue delokalisierte Ader (χ=1). Mitte: Versiegelungszeit ist zwischen den vorherigen Fällen und es bilden sich dicke und dünne Mineraladern. Wenn $\chi > 1$ öffnet die Ader sich und bei $\chi < 1$ schließt sie sich wieder. Adaptiert aus [126].

wenn $\chi < 1$ oder $\chi > 1$, wird der Porenraum jeweils größer oder kleiner. Bei den dünnen Aderbündeln ist das Durchschnitts-χ (und das in jeder Iteration) immer eins, bei reinen Multi-Riss-Versiegelungsadern (siehe Abb. 5.23, 5.24) ist das Durchschnitts-$\chi > 1$.

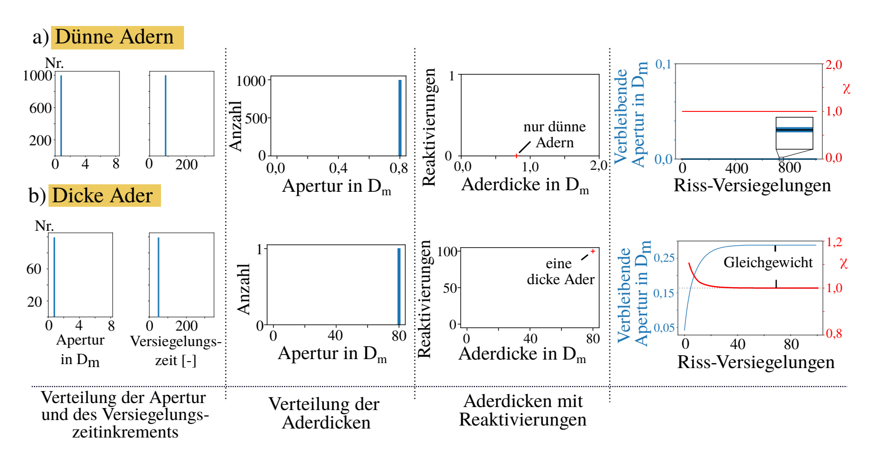


Abbildung 5.24: Zusätzliche probabilistische Mineraladern mit konstanter Versiegelungszeit und Apertur: Oben sind einfach zusammengewachsene Mineraladern zu sehen. Die Versiegelungszeit ist groß genug, dass die Quarzader vollständig zusammenwächst und sich eine neue Ader delokalisiert im Nebengestein bildet. Unten ist die Versiegelungszeit kürzer, die Mineralader bleibt porös und wird kontinuierlich dicker. Adaptiert aus [126].

Zudem werden Phasenfeldsimulationen und probabilistische Simulationen mit einer größer werdenden Apertur über die Zeit durchgeführt. Dies bezieht eine Heterogenität der Spannung in der Erdkruste ein, die sich durch einen Poisson-Prozess beschreiben lassen können. Diese zusätzlichen Studien zeigen auch das Auftreten von sowohl vielen dünnen als auch einer dicken Mineralader (siehe Abb. 5.25). Bei kleiner Öffnung wachsen die Mineraladern immer komplett zusammen und es entstehen dünne Mineraladern. Sobald dagegen die Öffnung hinreichend groß ist bleibt die Quarzader porös und wächst (durch die immer größer werdenden Aperturen) nicht mehr vollständig zusammen.

5.2.3 Einordnung der Ergebnisse und Implikationen auf natürliche Umgebungen

In der Natur vorkommende Mineraladern enthalten reineren Quarz (keine Poren und keine Fremdminerale) und die Kristalle sind größer als die Körner

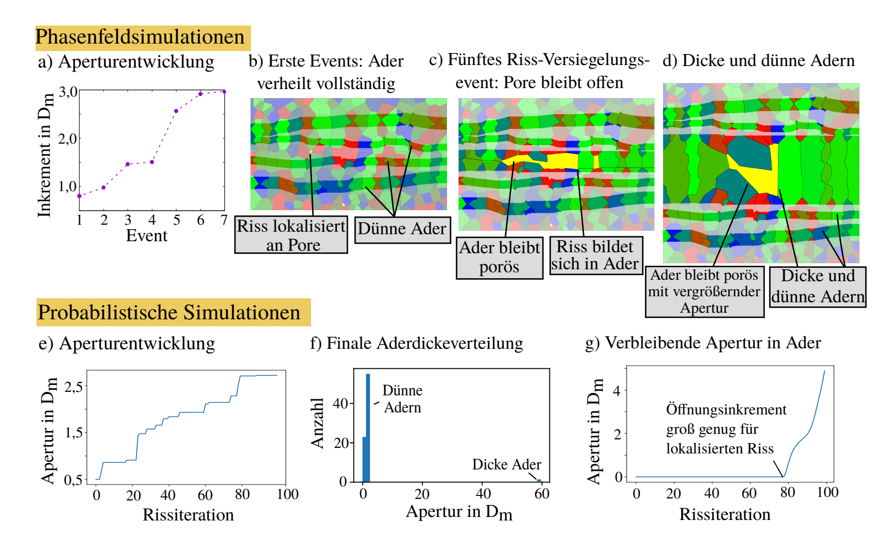


Abbildung 5.25: Poisson Prozess mit vergrößernder Apertur über die Zeit: a-d) Phasenfeldsimulationen (7 Events) und e-g) probabilistische Mineraladersimulationen (100 Events). a),e) Das Öffnungsinkrement wird gemäß einer Poisson Verteilung vergrößert, wobei die Versiegelungszeit in beiden Fällen konstant ist. Die Versiegelungszeit ist länger als in den vorherigen Simulationen und wird als 1,75x Durchschnittliche Zeit zur vollständigen Versiegelung aus Abb. 5.17c in a)-d) und mit 2x der Zeit der einfach versiegelten Mineraladern in Abb. 5.22 in e)-g) verwendet. b) Delokalisierte Rissbildung in den ersten Events. c),d) Nachdem die Apertur groß genug ist bleibt die Mineralader porös und reißt erneut lokalisiert auf. f) Verteilung der Mineraladern mit vielen einfach verheilten und einer dicken mehrfach reaktivierten Quarzader. g) Nachdem die Apertur groß genug ist tritt nur noch lokalisierte Rissbildung auf. Adaptiert aus [126].

im Nebengestein. Die oben präsentierten Ergebnisse legen nahe, dass ubiquitär vorkommende Mikroadern vorliegen, wenn die Versiegelung in der Natur vollständig ist ($R<1$). Dementsprechend ist die Mineralader stärker als das Nebengestein. Wenn die Versiegelung unvollständig ist und die Ader schwächer ist, wird diese erneut aktiviert und es bilden sich dicke Quarzadern. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass dicke Quarzadern mit gezackten Korngrenzen während ihrer Entstehung porös und permeabel waren (Mikroporosität kann mit 3D-Bildgebungsverfahren genauer bestimmt werden kann, z. B. [269]).

Obwohl die Phasenfeldsimulationen mit nur mit einer spezifischen porösen Gesteinszusammensetzung durchgeführt wurden, wird trotzdem erwartet, dass die Bildung der vorgestellten charakteristischen Mikrostrukturen bei anderen Zusammensetzungen und Verteilungen der Poren (weniger kompaktierte Sandsteine) ähnlich ist. Es wird vermutet, dass bei einem poröseren Gestein bei gleicher Versiegelungszeit mehr delokalisierte Rissbildung auftritt. In diesem Fall liegen entweder mehr oder größere Poren im Nebengestein vor, an denen sich ein Riss bilden kann (anstatt in der Quarzader). Neben den Mikroporen im Nebengestein kann sich ein neuer Riss auch an anderen Inhomogenitäten in der Gesteinsstruktur bilden, wie beispielsweise an Fremdminerale oder an Korngrenzen [124]. Bei Gesteinen mit mehr Inhomogenitäten (mehr Poren oder Fremdminerale) wird ein früherer Übergang zu delokalisierter Rissbildung erwartet, wohingegen in stark kompaktierten monomineralischen Sandsteinen, die nur eine geringe Porosität haben, eher dicke mehrfache reaktivierte Quarzadern mit gestreckten Kristallen auftreten werden.
In den präsentierten Simulationen wird ein komplexes natürliches Gesteinssystem auf ein mikroporöses Modell vereinfacht und es werden Simulationen in 2D durchgeführt, um die Rechenzeit für die Modellierung der Riss-Versiegelung in polykristallinen Gebieten zu limitieren. Zudem wird eine konstante Übersättigung über die Zeit während der Versiegelung angenommen und die Belastungsrichtung während der Rissausbreitung bleibt in allen Simulationen konstant. Trotz der Beschränkung auf 2D und den genannten Annahmen ist es möglich natürliche Mikrostrukturen nachzubilden, wobei dicke Mineraladern mit gezackten Korngrenzen (Radiatoren) und dünne delokalisierte Aderbündel hier gezeigt werden konnten. Zudem sind Erweiterungen für eine zeitabhängige Übersättigung möglich, wenn Daten aus natürlichen Umgebungen verfügbar sind. Im Gegensatz zu natürlichen Systemen wurden in diesem Abschnitt keine regelmäßigen Einschlüsse vom Nebengestein in den Mineraladern beobachtet. Jedoch wird vermutet, dass diese bei komplexeren und zeitabhängigen Spannungszuständen und einer komplexeren Gesteinszusammensetzung auftreten.
Es wird zudem vermutet, dass in natürlichen hydrothermalen Systemen der Übergang zu delokalisierter Rissbildung noch langsamer erreicht wird, da die

Permeabilität und Fluidkonnektivität absinken, sobald die Mineralader weitgehend zusammengewachsen ist. Dies würde das Auftreten von dünnen Adern noch unwahrscheinlicher machen, solange keine Matrixporosität vorliegt, die eine übersättigte Flüssigkeit im abgeschlossenen Porenraum bereitstellt.
Wenn zusätzliche spezifische Bedingungen des geologischen Prozesses verfügbar sind (wie Verteilung von Spannungesheterogenität, Dehnungsrate), können die Phasenfeldsimulationen mit natürlichen Systemen kalibriert werden. Beispielsweise kann ein Potenzgesetz für die Verteilung der Aperturen und/oder Versiegelungszeiten verwendet werden, um die Entstehung einzelner spezifischer Strukturen besser zu verstehen.
In den gezeigten Studien wird ein vergleichsweise kleines polykristallines System für die Simulation von mehreren Riss-Versiegelungen verwendet, um die Rechenzeit zu limitieren. Die Versiegelungszeit in diesen kleinen Gebieten ist variabel, die für delokalisierte Rissbildung benötigt wird. Die Kornstruktur enthält nicht immer langsam wachsende Regionen und somit kann es zu unterschiedlichen Ergebnissen für die gleichen a und t_s kommen (Abb. 5.19b, c). In größeren Gebieten, in denen langsam wachsende Regionen immer vorkommen (verantwortlich für lokalisierte Rissbildung) wird ein schärferer Übergang zwischen den beiden Gebieten (lokalisiert vs. delokalisiert) erwartet.
In den probabilistischen Simulationen werden die Ergebnisse verallgemeinert und es wird gezeigt, wie Systeme mit vielen dünnen und wenigen dicken Mineraladern entstehen. Die probabilistischen Simulationen erweitern die Arbeit von Clark et al. [80], in der eine Reaktivierung einer Mineralader zufällig bestimmt wurde und kein mechanistisches Kriterium angewandt wurde. Mit Hilfe der Phasenfeldsimulationen wird hier solch ein Kriterium für die Reaktivierung einer Mineralader verwendet (verbleibende Porosität). Dies resultiert darin, dass ähnlich wie in Clark et al. [80] eine Verteilung der Dicke der Mineraladern nach einem Potenzgesetz auftritt. Obwohl nur eine Normalverteilung der Apertur und Versiegelungszeit verwendet werden, wird auch für andere Wahrscheinlichkeitsverteilungen (z. B. Potenzgesetz) vermutet, dass solche Verteilungen von dünnen und dicken Mineraladern auftreten.
Die probabilistischen Simulationen verwenden eine Datenreihe, die aus Phasenfeldsimulationen mit einfach zusammenwachsenden Mineraladern stammt.

Wenn eine Quarzader mehrmals reaktiviert wird können ungünstig orientierte Kristalle überwachsen werden, was zum schnelleren Zusammenwachsen der Mineraladern führt. Jedoch ist die Apertur a in den Simulationen klein, dementsprechend ist dieser Effekt nicht allzu groß. Dementsprechend sollten sich die Resultate der probabilistischen Mineraladern nicht stark von vollständig modellierten Phasenfeldsimulationen unterscheiden.

5.3 Fazit

Die gezeigten Studien zeigen die vielseitige Anwendbarkeit der Multiphasenfeldmethode in Bruchbildungs- und Kristallisationsprozessen. Dabei wurden für die Rissausbreitung und Versiegelung kristallographische Anisotropien einbezogen. In den systematischen Phasenfeldstudien wird der Einfluss verschiedener Faktoren auf die Kristallmorphologie gezeigt, wie unterschiedliche Rissöffnungen, Fremdminerale und verschiedene Öffnungstrajektorien. Die Simulationsstudien zeigen viele Übereinstimmungen mit natürlichen Mineraladern und liefern Einblicke in die Riss-Versiegelung.
Die Studien zeigen, dass die Form einer gezackten Korngrenze von der Kristallorientierung eines Korns und dessen Nachbarn in Kombination mit dem Ort des (erneuten) Durchrisses abhängt. In einem Zweiphasengebiet sind die Korngrenzarchetypen (1) s-förmig, (2) flach oder (3) c-förmig auffindbar. Zudem tritt bei kleinen Rissöffnungen nur wenig Wachstumskonkurrenz an der Bruchfläche auf und führt zu nur wenig bis keiner CPO (*crystal preferred orientation*) in der Mineralader. Bei größeren Rissöffnungen kommt es zu mehr Wachstumskonkurrenz und es liegt eine stärkere CPO vor. Falls Fremdminerale auftreten, überwachsen die Quarzkristalle diese und sind dementsprechend breiter als die Kristalle in monomineralischen quarzreichen Gesteinen. Dabei tritt der vierte Radiatortyp (4) inerter Nachbar auf. Des Weiteren wird die Korngrenzmorphologie vom Grad der Versiegelung einer partiell zusammengewachsenen Mineralader beeinflusst. In vollständig zusammengewachsenen

Quarzadern mit kleinen Aperturen kommt es zu vielen Radiatoren, wohingegen bei partiell porösen Strukturen eher flache Korngrenzen auftreten.

In den Studien zum Übergang von lokalisierten zu delokalisierten Mineraladern wurden wesentliche Aspekte der Riss-Versiegelung auf der Kornskala festgehalten (Abschn. 5.2). Dabei wurde gezeigt, warum wenige dicke und viele dünne Mineraladern in einem Gestein in der Natur vorliegen können, wobei die Wechselwirkung zwischen Riss und Versiegelung diskutiert wurde. Die gezeigten numerischen Strukturen weisen viele Ähnlichkeiten zu natürlichen syntaxialen Mineraladern auf (wie Radiatoren und Wachstumskonkurrenz) und legen nahe, dass die in Sandstein häufig vorkommenden dicken Quarzadern während ihrer Entstehung porös und permeabel sind.

6 Kristallauflösung von Quarz

In diesem Kapitel wird die facettierte Auflösung von Kristallen modelliert und an charakteristischen Beispielsystemen untersucht. Zuerst wird in Abschnitt 6.1 das vorgestellte Modell aus Abschnitt 3.5 in verschiedenen Kristallsystemen angewendet, wobei dort die generelle Einsetzbarkeit und Genauigkeit des Modells gezeigt wird. Dabei wird der Einfachheit halber in den jeweiligen Systemen keine explizite Entdimensionalisierung mit dimensionslosen Phasenfeldparameter verwendet. Danach wird in Abschnitt 6.2 am Beispiel von α-Quarz die quantitative facettierte Auflösungsmodellierung in einer untersättigten Lösung gezeigt, wobei dafür Parameter aus Laborexperimenten verwendet werden. Die dazu verwendete Bestimmung des einzelnen Phasenfeldparameter aus den experimentellen Daten ist Abschnitt 3.5.4 beschrieben. Abschließend wird der Einfluss einer Fluidströmung auf die Auflösung eines Quarzkristalls gezeigt. Teile der vorgestellten Methodiken und Ergebnisse sind im referierten Journalartikel [270] veröffentlicht.

Es wird der Übersichtlichkeit halber die Grenzfläche zwischen α-Quarz und der wässrigen Lösung mit dem Index *qw* gekennzeichnet und in den anderen Solid-Liquid Systemen wird der Index *sl* verwendet.

Tabelle 6.1: Dimensionslose Phasenfeldparameter für die Validierungsbeispiele

Modellierungsparameter	Oktogonal	Typ B β-Quarz	β-Bernsteinsäure
Gitterweite Δx	1	1	1
Zeitschrittweite Δt	0,001	0,0008	0,001
Oberflächenenergie Fest-Flüssig (*Solid-Liquid*) γ_{sl}	4,0	4,0	4,0
Längenskalaparameter ε	4	4	4
Kinetische Mobilität der Solid-Liquid Grenzfläche M_{sl}^0	1,0	1,0	1,0
Treibende Kraft zur Auflösung $\Delta f_{sl}^{\text{Aufl.}}$	-0,15	-0,2999	-0,2999

6.1 Anwendung des Phasenfeldmodells in verschiedenen Kristallsystemen

In diesem Unterabschnitt wird das in Abschnitt 3.5 vorgestellte Modell zuerst für die Auflösung eines zweidimensionalen oktogonalen Kristalls verwendet (Abschn. 6.1.1). Dabei wird der Einfluss des Anisotropiestärkeparameters auf die Kristallfacetten- und Formentwicklung für verschiedene Wachstums- und Auflösungsform gezeigt (siehe Abb. 3.4). Anschließend wird in die vorgestellte Methodik in Abschnitt 6.1.2 und 6.1.3 in den natürlich vorkommenden Systemen von *Typ B* β-Quarz [134] und β-Bernsteinsäure [160] angewendet. Die verwendeten Parameter der dazugehörigen Phasenfeldsimulationen in diesem Abschnitt sind in Tabelle 6.1 gegeben.

6.1.1 Auflösung eines oktogonalen 2D-Kristalls

Es wird ein achteckiger 2D-Kristall betrachtet, der von einer Flüssigphase vollständig umschlossen ist (Abb. 6.1a). Der Ordnungsparameter ϕ_s beschreibt das Vorliegen des Kristalls ($\phi_s = 1$) und der Flüssigphase ($\phi_s = 0$) in einer Zelle.

Dem Kristall wird die Wachstums- und Auflösungsform zugewiesen, die in Abbildung 6.1a und 6.2a dargestellt ist. Die Auflösungsform wird mit einer anisotropen Oberflächenenergie modelliert, wobei die dazugehörigen verwendeten Vektoren in Tabelle A.4 gegeben sind. Die resultierende Oberflächenenergie in unterschiedliche Raumrichtungen ist im dazugehörigen Polarplot in Abbildung 6.2a dargestellt. Die paarweise gegebenen Normalvektoren der anisotropen kinetischen Mobilität, die aus Wachstums- und Auflösungsform besteht, sind in Tabelle A.5 angegeben, wobei die Anisotropiestärkeparameter $\boldsymbol{\mathcal{A}} = \{\mathcal{A}_1; \mathcal{A}_2; \mathcal{A}_3; \mathcal{A}_4; \mathcal{A}_5\}$ die Auflösungsgeschwindigkeiten der einzelnen Facetten festlegt. Der Parameter $\mathcal{A}_1$ - $\mathcal{A}_5$ gehören zum jeweiligen Oberflächennormalvektor $\mathfrak{n}_1$ - $\mathfrak{n}_5$ der einzelnen Kristallfamilien (siehe Abb. 3.4, Abb. 6.2b,c).

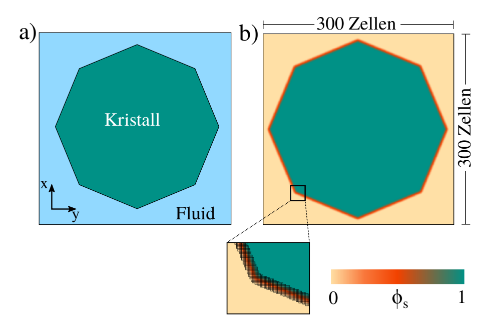


Abbildung 6.1: a) Scharfe und b) diffuse Grenzfläche in einem Kristall in einer Flüssigphase. Im Ausschnitt ist der Ordnungsparameter ϕ_s zu sehen, der von null bis eins in der diffusen Grenzfläche ansteigt. Die diffuse Grenzfläche ist im Ausschnitt mit den schwarze Boxen hervorgehoben.

Um den Einfluss der gewählten anisotropen kinetischen Mobilität zu zeigen wurden beispielhaft zwei Simulationen mit den Anisotropiestärkeparametern $\boldsymbol{\mathcal{A}_1}$ und $\boldsymbol{\mathcal{A}_2}$ durchgeführt, wobei der Wert von δ in Gleichung (3.7) hier und in allen weiteren Simulationen zu δ=1000 gesetzt wird.

Im ersten Fall werden die Anisotropiestärkeparameter $\boldsymbol{\mathcal{A}_1} = \{1{,}0; 1{,}0; 0{,}99975; 0{,}99975; 0{,}99975\}$ gewählt, womit die kinetische Mobilität gleich groß für alle Auflösungsfacetten (Vektoren $\mathfrak{n}_3$, $\mathfrak{n}_4$ und $\mathfrak{n}_5$) und 1,25 mal so hoch wie die der Wachstumsflächen ist (Vektoren $\mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{n}_2$). Der Polarplot in Abbildung 6.2c (links) zeigt die unterschiedlich gewählten Mobilitäten.

Die Auflösung des 2D-Kristalls ist zu verschiedenen Zeitpunkten in Abbil-

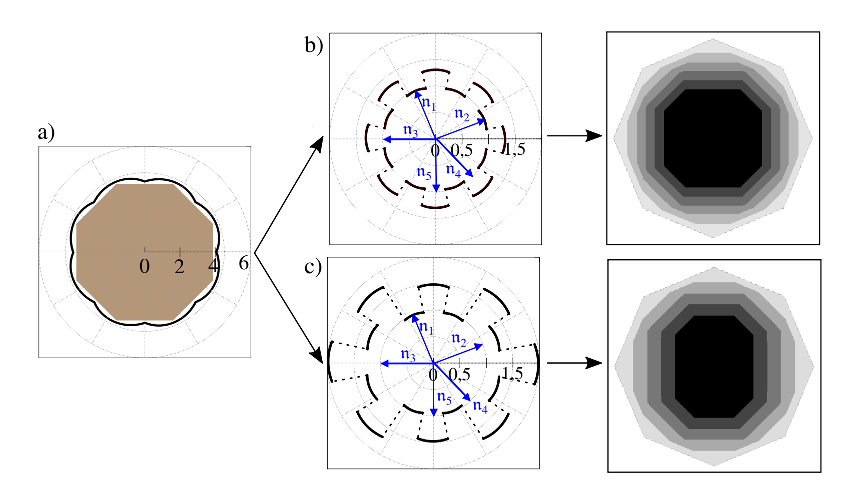


Abbildung 6.2: Der 2D-Kristall weist eine oktogonale Wachstums- und Auflösungsform auf. a) Polarplot der anisotropen Oberflächenenergie, der aus den gewählten Vektoren der Auflösungsform resultiert (in Abb. 3.5). b) und c) Der Plot der kinetischen Mobilität (links) und die resultierende Kristallauflösung in Zwischenstadien (rechts) für die Wahl der Anisotropiestärkeparameter in b) $\mathcal{A}_1 = \{1{,}0; 1{,}0; 0{,}99975; 0{,}99975; 0{,}99975\}$ und in c) $\mathcal{A}_2 = \{1{,}0; 0{,}99975; 0{,}999; 0{,}99925; 0{,}9995\}$. Die Form der Kristallauflösung resultiert aus der Kombination der beiden Anisotropien. Die gepunkteten Linien stellen Sprünge der kinetischen Mobilität dar und Zwischenstadien der Auflösung (Entwicklung von hellgrau zu schwarz) sind nach jeweils 54.000 dimensionslosen Zeitschritten dargestellt.

dung 6.2b rechts in Graustufen dargestellt, wobei die Startform im hellsten grau zu sehen ist und der zeitliche Verlauf in dunkler werdenden Grautönen zu sehen ist. Die jeweiligen Auflösungsflächen bilden sich erwartungsgemäß an den Ecken der Wachstumsflächen. Aufgrund der höheren kinetischen Mobilität der Auflösungsflächen lösen diese sich schneller auf als die Wachstumsflächen. Da die Mobilität für alle Auflösungsflächen gleich gewählt wurde, ändert sich die Kristallform nicht mehr, nachdem die Wachstumsfacetten vollständig verschwunden sind. Im zweiten Fall wird $\mathcal{A}_2 = \{1{,}0; 0{,}99975; 0{,}999; 0{,}99925; 0{,}9995\}$ gesetzt und die Kristallfacetten ($\mathfrak{n}_1$-$\mathfrak{n}_5$) weisen alle unterschiedliche Mobilitäten auf (links in Abb. 6.2c). Dies führt

dazu, dass die Flächen mit höherer Mobilität sich schneller auflösen (rechts) und sich eine gestreckte Kristallform bildet.

6.1.2 Modellierung der Auflösung von β-Quarz

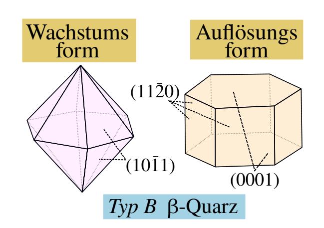


Abbildung 6.3: Wachstums- und Auflösungsform von Typ B β-Quarz (aus [134] adaptiert).

Aufbauend auf den Erkenntnissen des vorherigen Abschnittes wird im Folgenden die Auflösung von β-Quarz modelliert. β-Quarz (Polymorph von Quarz) und liegt in natürlichen Umgebungen bei Temperaturen über 573°C stabil vor. In Laborexperimenten von Heimann [134] wurden die Auflösungs- und Wachstumsformen von unterschiedlichen Arten von β-Quarz bestimmt. Darin wurde die Auflösung eines sphärischen Kristalls untersucht, der in unterschiedlichen Schmelzen von Alkalifluorid gegeben wurde. Es wird beispielhaft die Auflösung in dem von Heimann [134] als *Typ B* beschriebenen Fall von β-Quarz betrachtet. Die dort beschriebene und hier verwendete Wachstums- und Auflösungsform ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

Die jeweiligen Vektoren der anisotropen kinetischen Mobilität und der anisotropen Oberflächenenergie wurden mit der vorgestellten Methodik für die facettierte Kristallauflösung präzise kalibriert und sind in Tabelle A.6 und A.7 gegeben. Die dazugehörigen Polarplots der beiden Anisotropien sind in Abbildung 6.4 zu sehen. Tabelle 6.2 gibt die resultierenden Oberflächenenergien der einzelnen Facetten und die gewählten Parameter der kinetischen Anisotropie (für die Normalvektoren in Tab. A.7) an.
In der Simulation der facettierten Kristallauflösung wird ein β-Quarz Kristall (farbig dargestellt) in eine Schmelze (durchsichtig dargestellt) eingesetzt, wobei der Kristall zu Beginn in seiner Wachstumsform vorliegt. Die verwendeten Phasenfeldparameter für diesen Versuch sind in Tabelle 6.1 angegeben. Die Initialstruktur (Gebiet: 110x110x110Δx) und die zeitliche Entwicklung der

Tabelle 6.2: Berechnete Oberflächenenergien und gewählte Anisotropiestärkeparameter der unterschiedlichen Facetten für Typ B β-Quarz.

Facetten	c (0001), $(000\bar{1})$	m $\{11\bar{2}0\}$	d $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}\bar{1}\}$
Oberflächenenergie	γ_{sl}	$0{,}866\gamma_{sl}$	γ_{sl}
Anisotropieparameter	$\mathcal{A}_c = 0{,}991$	$\mathcal{A}_m = 0{,}995$	$\mathcal{A}_d = 1$

Kristallauflösung ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich die Flächen der Auflösungsform (0001), $(000\bar{1})$ und $\{11\bar{2}0\}$ an den jeweiligen Ecken der Wachstumsform bilden, da die Mobilität der Auflösungsfacetten höher als die der Wachstumsform (d $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}\bar{1}\}$) gewählt wurde. Dementsprechend verschwinden die einzelnen Wachstumsfacetten komplett während des Auflösungsprozesses und im Endstadium liegt nur noch die Auflösungsform vor. Im Endstadium lösen sich die Basalebenen (0001) und $(000\bar{1})$ schneller als die $\{11\bar{2}0\}$ Flächen auf, da sie eine höhere Mobilität haben.

6.1.3 Auflösung von β-Bernsteinsäure

Im Folgenden wird die Auflösung von β-Bernsteinsäure gezeigt, welche in den Laborexperimenten von Snyder und Doherty [160] untersucht wurde. Darin wurde gezeigt, dass sich neue Kristallflächen während der Auflösung an den Kanten der Wachstumsform bilden (siehe Abb. 2.10), was sich mit den Vorhersagen der PBC Theorie deckt (Abschn. 2.1.1). Die Auflösungsfacetten werden in diesem Abschnitt mit S gekennzeichnet (Miller

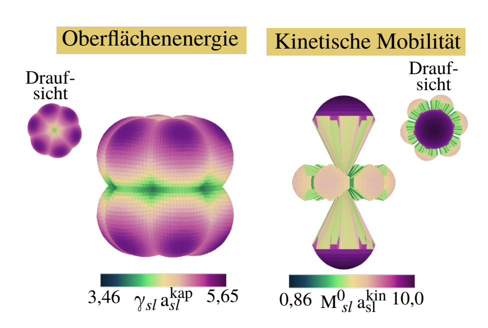


Abbildung 6.4: 3D-Zeichnung der anisotropen Oberflächenenergie (links) und kinetischen Mobilität der Grenzfläche (rechts) von β-Quarz.

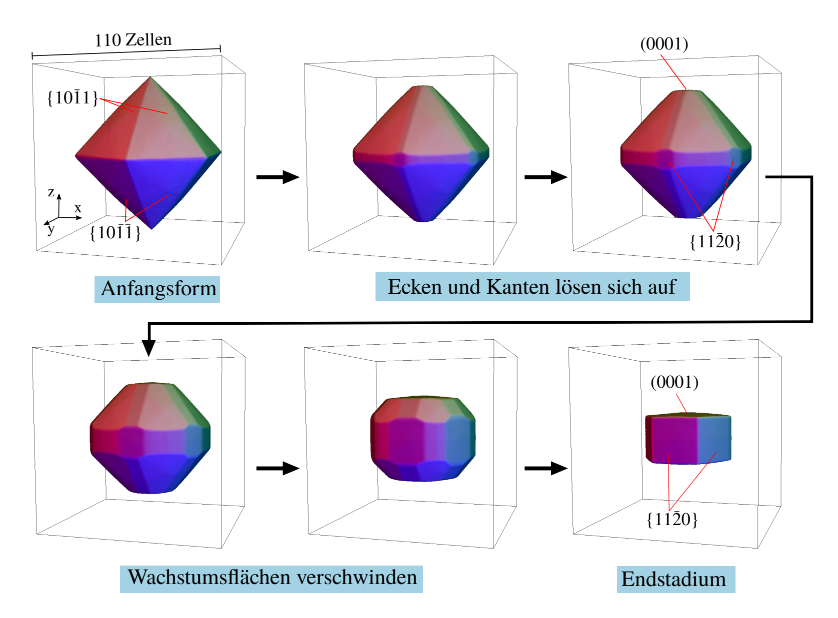


Abbildung 6.5: Simulationsergebnis der Auflösung von β-Quarz, von der Wachstumsform startend. Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf (Pfeile) mit unterschiedlich eingefärbten Kristallflächen.

Indizes $\{111\}$, (031) und (110)), welche in der PBC Theorie als *stepped faces* bezeichnet werden. Die Auflösung von S-Facetten mit Index $\{111\}$ verläuft im Vergleich zu anderen S-Flächen an anderen Kristallkanten (Miller Index (031) und (110)) schneller, was dazu führt, dass die finale Auflösungsform nur aus den $\{111\}$ Flächen besteht (Abb. 6.6a und A.3).

Es wird die oben beschriebene Methodik zur Auflösungsmodellierung verwendet, wobei die Vektoren der Auflösungsform aus $\{111\}$-Flächen für die Anisotropie der Oberflächenenergie verwendet werden. Die resultierenden Polarplots der Oberflächenenergie sind in Abbildung 6.6b dargestellt, wobei die Minima im Plot die Richtung der $\{111\}$ Flächen zeigen. Zudem sind die verwendeten Vektoren im Anhang in Tabelle A.8 angegeben.

Die Anisotropie der kinetischen Mobilität enthält sowohl die Facetten der

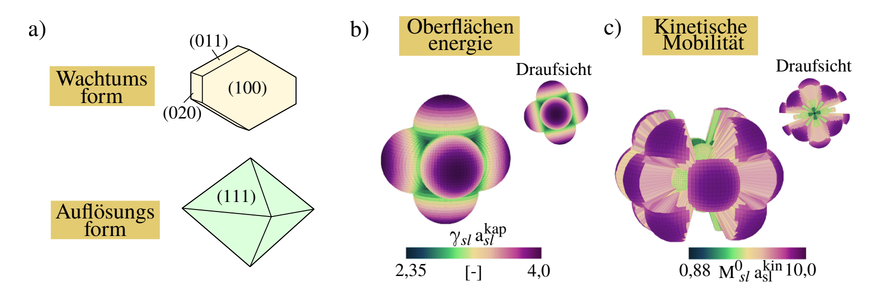


Abbildung 6.6: a) Die verwendete Wachstums- und Auflösungsform für β-Bernsteinsäure mit den dazugehörigen 3D-Plots der b) Oberflächenenergie und c) kinetischen Mobilität.

Wachstumsform als auch alle Flächen, welche während der Auflösung auftreten, die in Snyder et al. [160] beschrieben sind. Die dazugehörigen Vektoren sind im Anhang in Tabelle A.11 gegeben. Die Mobilitäten der einzelnen Flächen wurde so gewählt, dass der experimentell beschriebene Prozess der β-Bernsteinsäureauflösung nachgebildet wird, wobei dazu den unterschiedlich schnell auflösenden Facetten verschiedene Mobilitäten zugeordnet wurden. Die verwendeten Anisotropieparameter der einzelnen Flächen und die daraus berechneten Oberflächenenergien sind in Tabelle 6.3 angegeben. Des Weiteren sind die Polarplots der kinetischen Mobilität in Abbildung 6.6c dargestellt.

Die Auflösung der β-Bernsteinsäure wird in einem Gebiet von $110\times95\times50\Delta x$

Tabelle 6.3: Berechneten Oberflächenenergie der einzelnen Facetten mit den dazugehörigen Anisotropiestärkeparameter für β-Bernsteinsäure.

Kristallfläche	{111}	(002), (00$\bar{2}$)	(020), (0$\bar{2}$0)	{011}	(031),(0$\bar{3}$1), (03$\bar{1}$),(0$\bar{3}\bar{1}$)
Oberflächen-energie	$0{,}5774\gamma_{sl}$	γ_{sl}	γ_{sl}	$0{,}7071\gamma_{sl}$	$0{,}9487\gamma_{sl}$
Anisotropie-parameter	$\mathcal{A}_{111}$=0,991	$\mathcal{A}_{002}$=0,991	$\mathcal{A}_{020}$=0,995	$\mathcal{A}_{011}$=0,996	$\mathcal{A}_{031}$=0,991

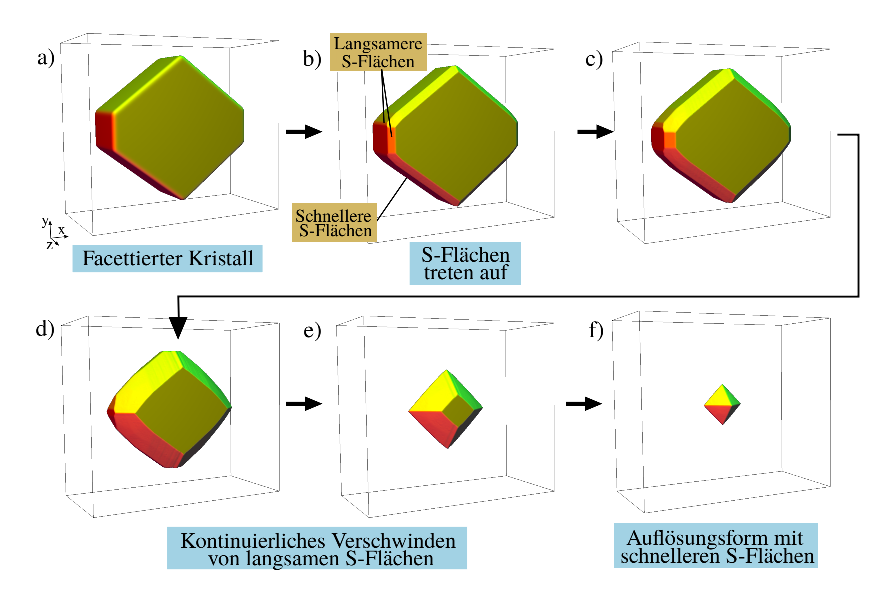


Abbildung 6.7: Zeitlicher Verlauf der facettierten Auflösung der β-Bernsteinsäure in a)-f). Es sind repräsentative Zwischenstadien der simulierten Auflösung abgebildet, wobei die einzelnen Facetten in unterschiedlichen Farben gezeigt sind und die Flüssigphase transparent ist.

simuliert, wobei die Phasenfeldparameter aus Tabelle 6.1 verwendet werden. Der β-Bernsteinsäurekristall liegt zu Simulationsstart in der Wachstumsform (farbig) vor und ist von einer Flüssigphase (durchsichtig) umschlossen. Der zeitliche Verlauf der Auflösung ist in Abbildung 6.7 für verschiedene Zwischenstadien dargestellt. Aufgrund der vorgegebenen Anisotropievektoren bilden sich erwartungsgemäß die unterschiedlichen S-Facetten an den jeweiligen Kanten des Kristalls und lösen sich mit der vorgegebenen Mobilität schneller als die Wachstumsflächen auf. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die seitlichen S-Flächen im Gegensatz zu den $\{111\}$ Flächen im Verlauf der Auflösung verschwinden, da sie eine geringere kinetische Mobilität (siehe $\{011\}$ Fläche) und höhere Oberflächenenergie (für $\{011\}$ und (031) Gruppe) haben. Dementsprechend verschwindet die (002) Fläche während des Auflösungsprozesses, wegen ihrer höheren Oberflächenenergie, obwohl diese Fläche (002)

die gleiche Mobilität wie die $\{111\}$ Flächen hat. In der finalen Struktur treten nur noch die energetisch günstigen $\{111\}$ Facetten auf.

6.2 Quantitative Modellierung der Auflösung von α-Quarz

Im Folgenden wird die Auflösung von α-Quarz in einer (bzgl. Quarz) untersättigten Lösung gezeigt, wobei eine quantitative Abbildung des Prozesses durch die Verwendung von physikalischen Bedingungen mit den dazu bestimmten Größen aus Abschnitt 3.5.4 ermöglicht wird. Die verwendeten Modellparameter mit den dazugehörigen physikalischen Parameter sind in Tabelle A.10 im Anhang zusammengefasst. Die weiteren Tabellen im Anhang A.9 und A.12 geben die verwendeten Anisotropievektoren der kinetischen Mobilität und Oberflächenenergie an, wobei die resultierende Oberflächenenergie der einzelnen Flächen in Tabelle 6.4 gegeben ist.
Die einzelnen Anisotropiestärkeparameter der Flächen, die in der Wachstumsform (r und m) und Auflösungsform (d und c) auftreten sind im Tupel $\boldsymbol{\mathcal{A}} = \{\mathcal{A}_m, \mathcal{A}_r, \mathcal{A}_d, \mathcal{A}_c, \mathcal{A}_a\}$ zusammengefasst. Zusätzlich werden weitere Anisotropiestärkeparameter $\mathcal{A}_a$ zum Tupel hinzugefügt, die nicht physikalische (konkave) Kristallflächen während der Auflösung verhindern, welche durch große Sprünge der Mobilität auftreten würden. Die einzelnen Anisotropiestärkeparameter im Tupel $\boldsymbol{\mathcal{A}}$ wurden so kalibriert, dass sie die anisotrope Auflösung von α-Quarz basierend auf den experimentellen Beobachtungen genau beschreiben. Dafür wurden Simulationen mit variierenden $\boldsymbol{\mathcal{A}}$ durchgeführt.
Das Simulationsgebiet hat eine Größe von $540\times\ 340\times\ 290\mu$m und enthält einen α-Quarz Kristall, der in seiner Wachstumsform vorliegt und eine Größe von 490 μm entlang der c-Achse und 298 μm entlang der a-Achse hat (Abb. 6.8 links oben). Mithilfe der spezifischen Anisotropieparameter der einzelnen

Tabelle 6.4: Berechnete Oberflächenenergie der einzelnen Facetten mit den dazugehörigen Anisotropiestärkeparameter für α-Quarz

Kristallfläche	c (0001), (000$\bar{1}$)	d $\{11\bar{2}2\}$, $\{11\bar{2}\bar{2}\}$	r $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}\bar{1}\}$	m $\{10\bar{1}0\}$	weitere
Oberflächen-energie	γ_{qw}	γ_{qw}	$1{,}227\gamma_{\mathrm{qw}}$	$1{,}561\gamma_{\mathrm{qw}}$	$1{,}352\gamma_{\mathrm{qw}}$
Anisotropie-parameter	$\mathcal{A}_c = 0{,}99625$	$\mathcal{A}_d = 0{,}9965$	$\mathcal{A}_r = 0{,}9994272$	$\mathcal{A}_m = 1{,}0$	$\mathcal{A}_a = 1{,}0$

Kristallfacetten (Tab. 6.4) konnte das Auflösungsverhalten von α-Quarz nachgestellt werden (siehe Abschn. 3.5.4.3). Verschiedene repräsentative Zwischenstadien des Auflösungsprozesses sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Die Auflösungsfacetten bilden sich entsprechend ihrer Kalibrierung an den jeweiligen Stellen der Wachstumsform nach 15,8 Stunden (Abb. 6.8). Mit fortschreitender Zeit verschwinden die Wachstumsflächen, da sie im Vergleich zu den Auflösungsflächen langsamere kinetische Mobilitäten und höheren Oberflächenenergie haben. Nach 173,7 Stunden sind dementsprechend nur noch die sich schneller auflösenden energetisch günstigeren Flächen vorhanden.

In Abbildung 6.9 ist die absolute und relative (normiert auf m-Fläche: v/v_m) Auflösungsgeschwindigkeit der einzelnen Kristallfacetten dargestellt. Die gemessenen Geschwindigkeiten der r und m-Facette in der Simulation sind $v_m = 0{,}132$ μm/h und $v_r = 0{,}179$ μm/h und liegen nahe an den experimentellen Werten von Gratz und Bird [152]: $v_m^{\mathrm{exp}} = 0{,}11$ & $0{,}122$ μm/h und $v_r^{\mathrm{exp}} = 0{,}151$ & $0{,}176$ μm/h. Diese Geschwindigkeiten wurden in den Laborexperimenten in verschiedenen alkalischen Lösungen gemessen, bei denen ähnliche Bedingungen wie in dieser Arbeit vorliegen (chem. Zusammensetzung, Druck, Temperatur). Zudem sind die Geschwindigkeiten der c und $d-$ Kristallfacetten mit $v_c = 0{,}8$ μm/h und $v_d = 0{,}534$ μm/h (und ihren relativen Geschwindigkeiten $v_c/v_m \sim 6$ und $v_d/v_m \sim 4$) in Übereinstimmung mit den aus Literaturwerten [49, 52, 145] bestimmten relativen Geschwindigkeiten (in Abschn. 3.5.4.3). Die Auflösung des Quarzkristalls wurde zudem in einem doppelt so feinen

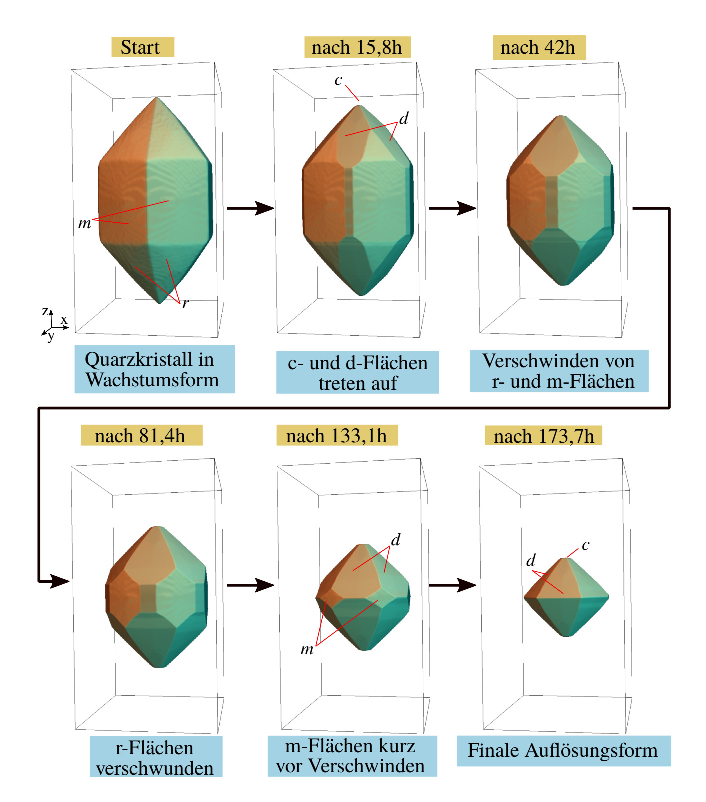


Abbildung 6.8: Auflösung eines α-Quarz Einkristalls in einer untersättigten Lösung. Der zeitliche Verlauf von der Initialform (Wachstumsform) zur Auflösungsform ist von links nach rechts in verschiedenen Zwischenstadien dargestellt. Die einzelnen Facetten sind unterschiedlich farbig und die Flüssigphase transparent dargestellt.

Gitter durchgeführt. In Abbildung A.5 im Anhang ist der Verlauf der Auflösungsgeschwindigkeiten aus Abbildung 6.9 mit einem feineren Gitter dargestellt, wobei die beiden Simulationen gut übereinstimmen. Dies demonstriert eine ausreichend gut aufgelöste Simulation und dass Artefakte aufgrund von schlechter Rechengitterauflösung oder zu großen diffusen Grenzflächen nicht auftreten. Es wird darauf hingewiesen, dass mit den kalibrierten Parametern eine Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeiten von der Initialgröße des

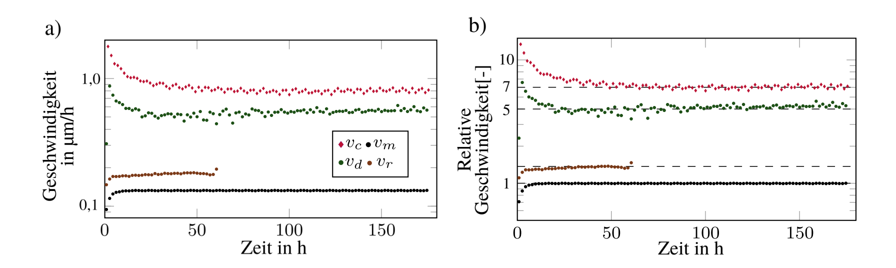


Abbildung 6.9: Auswertung der Simulation aus Abb. 6.8: Zeitlicher Verlauf der a) absoluten und b) relativen Geschwindigkeiten (v/v_m) (im Bezug zur m-Fläche) der einzelnen Kristallfacetten. Die vertikale Achse ist zur besseren Unterscheidung der einzelnen Geschwindigkeiten logarithmisch aufgetragen.

Kristalls auftritt. Die verwendeten Parameter sind aus verschiedenen experimentellen Arbeiten entnommen (siehe Abschn. 3.5.4). Eine Kalibrierung aller Parameter aus einer Arbeit mit einheitlichen Bedingungen steht jedoch aus und kann in fortführenden Arbeiten die Genauigkeit der Vorhersagen erhöhen. Zudem kann die vorgestellte Methodik auch in anderen Systemen für die Beschreibung der facettierten Kristallauflösung verwendet werden.

Auflösung eines kugelförmigen α-Quarzkristalls

Nachdem die Auflösung eines Kristalls, der in seiner Wachstumsform vorliegt, gezeigt wurde, wird nun die Auflösung eines Quarzkristalls modelliert, der als Kugel vorliegt. Dazu werden die gleichen physikalischen Parameter wie im vorherigen Abschnitt (Tab. A.10) und die kalibrierten Anisotropiefaktoren der Oberflächenenergie und kinetischen Mobilität (Tab. 6.4, A.9 und A.12) verwendet. Das kubische Simulationsgebiet hat eine Kantenlänge von 220 μm und beinhaltet eine Kugel (Durchmesser 200 μm), die von einer untersättigten Lösung umgeben ist.

Die zeitliche Entwicklung der Auflösung der Kugel ist in Abbildung 6.10 zu unterschiedlichen repräsentativen Zeitpunkten dargestellt, wobei links die Start- und rechts die Endkonfiguration zu sehen ist. Da die Anisotropie-Formulierung sowohl die Wachstums- (r und m) als auch die Auflösungsform (c-

und d-Facette) enthält treten diese Flächen während der Auflösung in den Zwischenstadien zwischen 8,8 und 45,7 Stunden auf (Abb. 6.10). Nachdem die Auflösungsform mit ihren c- und d-Facetten erreicht ist (nach 70,3 Stunden) bleibt diese erhalten, da diese Flächen eine höhere Mobilität und geringerer Oberflächenenergie als die anderen Flächen aufweisen. In Auflösungsexperimenten von kugelförmigem β-Quarz in einer NaF-$K_2S_2O_7$ Schmelze wurden drei unterschiedliche Stadien beobachtet, die während der Bildung der Auflösungsform vorliegen: *sphere*, *edge* und *vertex* Stadium (Abb. 2 in [134]). Diese drei Stadien treten auch in der hier gezeigten Simulation auf, da für die Modellierung der α-Quarz Auflösung die Wachstums- und Auflösungsformen von β-Quarz verwendet wurden. In Abbildung 6.10 ist die *edge* Phase nach 8,8 Stunden zu sehen und die *vertex* Phase tritt nach 45,7 Stunden auf.

6.3 Einbeziehung einer Fluidströmung

Die Auflösung von Quarz ist weitgehend reaktionskontrolliert und zeigt in geothermalen Umgebungen eine schwache Abhängigkeit von einer Fluidströmung, jedoch verläuft der Übergang von diffusionskontrollierter zu reaktionskontrollierter Auflösung fließend [163]. Quarz kann sich unter bestimmten Bedingungen auch diffusionskontrolliert auflösen, wobei geringe Strömungsgeschwindigkeiten, große Korngrößen, hohe Temperaturen und hohe pH-Werte Voraussetzungen dafür sind [140]. Diese speziellen Bedingungen sind allerdings im Allgemeinen nicht dominant in hydrothermalen Umgebungen [140]. Die gezeigte Methodik (Abschn. 3.5.5) für die Abbildung des Einflusses der Fluidströmung auf die Auflösungsgeschwindigkeit mit Hilfe der strömungsabhängigen Mobilität wird beispielhaft an einem Quarzkristall gezeigt. Das gezeigte Modell kann in Zukunft zum Beispiel für kalziumhaltige Minerale verwendet und mit Literaturdaten genauer kalibriert werden. Die direkte Kopplung der Mobilität mit der Strömungsgeschwindigkeit bietet den Vorteil, dass eine explizite Berechnung der Konzentration nicht notwendig ist. Eine Einbeziehung

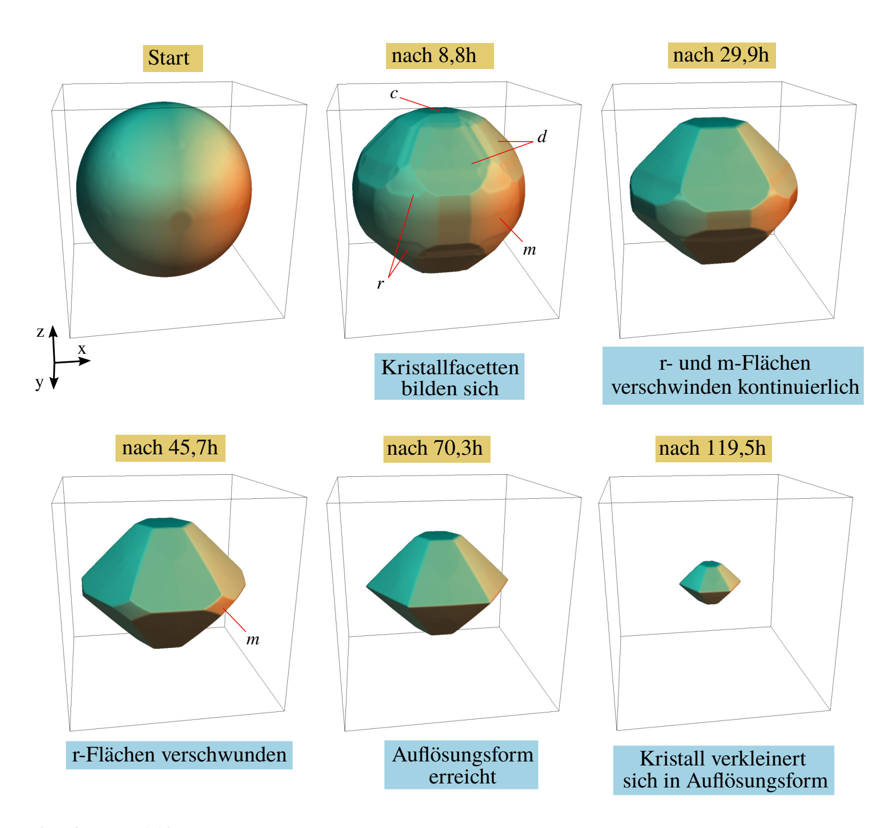


Abbildung 6.10: Auflösung eines kugelförmigen α-Quarz Kristalls in einer untersättigten Lösung. Der zeitliche Verlauf der Auflösung mit verschiedenfarbig Facetten ist dargestellt.

dieses Effektes wäre sonst über eine Kopplung der Advektion von Konzentrationen möglich.
Für die vorliegenden Strömungsgeschwindigkeiten werden die inkompressiblen Navier-Stokes Gleichungen (Gl. (3.8)) gelöst.

6.3.1 Planare Grenzfläche

Als erstes Beispiel wird ein Mineral mit einer ebenen Grenzfläche betrachtet, wobei dieses von einer untersättigten Lösung umströmt wird. Der zeitliche Verlauf der Grenzfläche des Minerals während der Auflösung ist in Abbildung 6.11 dargestellt, wobei die Simulationsparameter im Anhang in Tabelle A.13 angegeben sind. Es werden zwei Fälle betrachtet, wobei das Mineral sowohl mit (rot) als auch ohne Strömung (schwarz) aufgelöst wird. Die Auflösung mit Umströmung verläuft aufgrund der vorgestellten Methodik (Abschn. 3.5.5) schneller als ohne Strömung. Die gezeigte Kopplung bietet den Vorteil, dass sie mit unterschiedlichen Gitterweiten gleiche Ergebnisse liefert und die Form der Grenzfläche nur wenig verzerrt wird (Abb. A.6 im Anhang). Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass die Kopplung der Mobilität mit der Strömungsgeschwindigkeit bei sehr großen Fluidgeschwindigkeiten oder bei der Wahl von großen Verstärkungsfaktoren (ς) viel größer als die anisotrope Mobilität wird und es dann zur Verzerrung der Grenzfläche kommen kann.

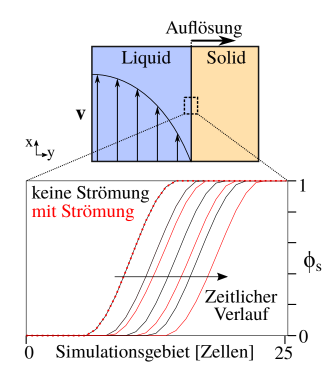


Abbildung 6.11: Oben: Umströmte ebene Grenzfläche. Strömungsprofil ist mit Pfeilen gekennzeichnet. Unten: Zeitlicher Verlauf der Grenzfläche mit und ohne Geschwindigkeitskopplung.

Der Einfluss der strömungsabhängigen Mobilität mit ihren Parametern auf die Auflösungsgeschwindigkeit wird weiter an einem Mineral mit ebener Grenzfläche untersucht, wobei zu Beginn der Auflösung die vorliegende Strömung im Gleichgewichtszustand ist. Es wird die mittlere Auflösungsgeschwindigkeit sowohl für die Variation des Verstärkungsfaktors ς (mit konstanten $\Delta p/\Delta x$=4) und mit variierendem Druckgradienten $\Delta p/\Delta x$ (mit konstantem ς=20) für die beiden Potenzen ι=0,5 und ι=1 berechnet (Abb. 6.12). Erwartungsgemäß ist die Auflösungsgeschwindigkeit bei variierendem Druckgradienten bei ι=1 proportional zur Strömungsgeschwindigkeit ($\Delta p \propto \boldsymbol{v}$) und bei ι=0,5 zeigt sie einen

Quadratwurzel förmigen Zusammenhang (siehe Gl. (3.35)). Dies wurde auch in Laborexperimenten beobachtet und stimmt mit Betrachtungen der Grenzschichttheorie überein (Abschn. 3.5.5). Bei variierendem Verstärkungsfaktor ς ist der Verlauf der Auflösungsfaktor sowohl für ι=1 als auch für ι=0,5 linear (siehe Gl. (3.35)). Die Auflösungsgeschwindigkeit steigt mit dem Verstärkungsfaktor ι=0,5 stärker an als für ι=1, da beim gewählten Druckgradienten $|\boldsymbol{v}| < 1$ vorliegt. In diesem Setup würde erst ab $\Delta p/\Delta x \gtrapprox 35$ die Kurve mit ι=1 steiler als ι=0,5 verlaufen.

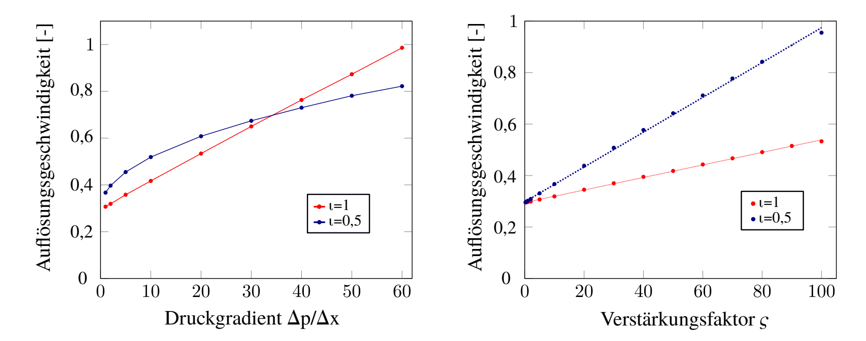


Abbildung 6.12: Planare Grenzfläche: Links: Unterschiedlicher Exponent ι führt zu linearen (ι=1) oder Quadratwurzel förmigen (ι=0,5) Auflösungsgeschwindigkeiten bei größerer Strömungsgeschwindigkeit. Rechts: Lineare Vergrößerung bei unterschiedlichem Verstärkungsfaktor ς.

6.3.2 Umströmter Quarzkristall

Im vorherigen Abschnitt wurde die Auflösung mit und ohne Strömung an einer ebenen Grenzfläche gezeigt. Die Modellierung wird im Folgenden auf einen 3D-Quarzkristall erweitert, der umströmt wird. Die folgenden Studien sind sowohl mit und ohne Strömung durchgeführt, wobei die Parameter für die Auflösung die gleichen wie im vorherigen Abschnitt 6.2 sind (siehe Tab. A.10, 6.4, A.9, A.12). Das Simulationsgebiet ist halb so groß gewählt wie im vorherigen

Abschnitt, um die Rechenzeit bei zusätzlicher Einbeziehung der Strömungsberechnung zu begrenzen. Als Modellparameter für die Strömungskopplung wird der Einfachheit halber ι=1 und ς=80 gewählt, wobei ein Druckgradient von $\Delta p/\Delta x$=2,35 zwischen dem vorderen und hinteren Rand gesetzt wird und die anderen Ränder keinen Gradienten der Strömungsgeschwindigkeit aufweisen (slip-Bedingung).
Der zeitliche Verlauf der Auflösung ist in Abbildung 6.13 dargestellt, wobei die Auflösung mit (in a) und ohne Strömung (in b) in ähnlichen Stadien zu sehen ist. Der Kristall in der Strömung löst sich aufgrund der Strömungskopplung schneller auf. Die Kristallform ändert im Vergleich zum Kristall ohne Strömung leicht (wegen lokaler Geschwindigkeitsunterschiede) und ist etwas flacher (ganz rechts). Auch sind die verschiedenen d-Facetten aufgrund von lokal unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten nicht mehr flächengleich (rötliche Facette vorne ist kleiner als grünliche seitliche Facetten). Die mittleren Auflösungsgeschwindigkeiten der Facetten der beiden Kristalle sind in Abbildung 6.13 (unten) dargestellt, wobei die Auflösungsgeschwindigkeit unter Strömungseinfluss bei allen Facetten erwartungsgemäß erhöht ist.

6.4 Fazit

Die präsentierte Methodik zur facettierten Kristallauflösung kann als generalisiertes Konzept auf verschiedene Kristallsysteme angewendet werden. Die Entwicklung der Kristallform während der Auflösung wird dabei mit der anisotropen Oberflächenenergie und kinetischen Mobilität modelliert. Mit der vorgestellten Methodik kann das Auftreten von verschiedenen Kristallfacetten der Wachstums- und Auflösungsform während der Auflösung beschrieben werden. Die Auflösungsreihenfolge der einzelnen Facetten stimmt mit der von der *Periodic Bond Chain* (PBC) Theorie vorhergesagten Reihenfolge überein (Abschn. 2.1.1). Des Weiteren können auch Facetten beschrieben werden, die in Zwischenstadien auftreten und im spezifischen System bekannt sind.

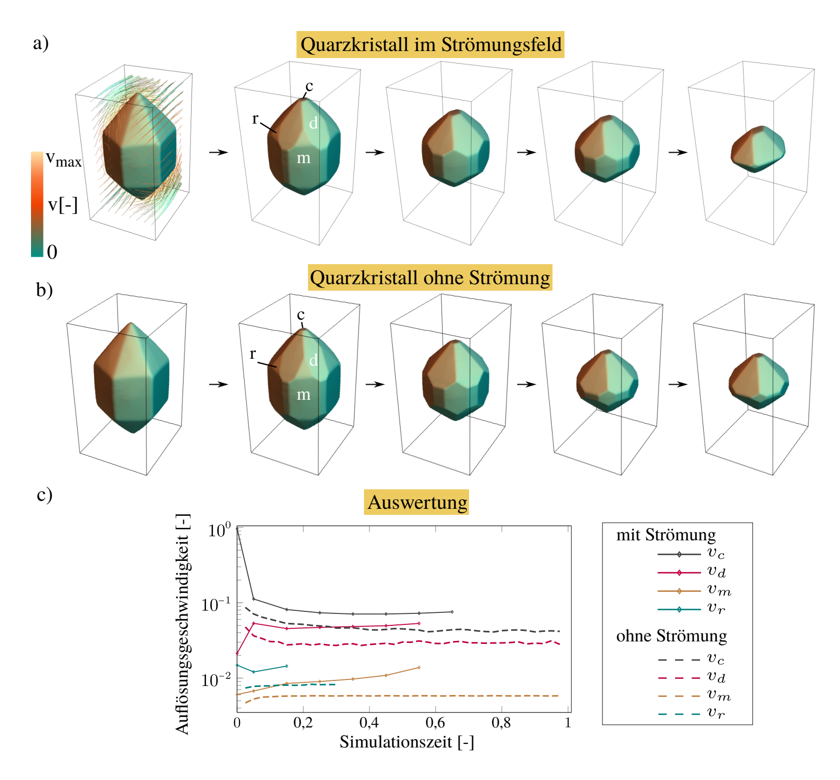


Abbildung 6.13: Auflösung eines Quarzkristalls mit (in a)) und ohne Strömungseinfluss (in b)). In a) ist nur der erste Schritt mit den Strömungslinien zur besseren Visualisierung dargestellt. c) Gemessene Auflösungsgeschwindigkeiten während der Simulation aus a) und b) (normiert auf Maximalwert).

Das Auflösungsmodell wurde zuerst an unterschiedlichen Mineralen mit verschiedenen Kristallsystemen angewandt (sowohl 2D als auch 3D). Dabei zeigen die Ergebnisse, dass die Kristallfacetten mit niedrigerer Grenzflächenenergie und höherer kinetischer Mobilität mit fortschreitender Zeit dominant auftreten. Dies stimmt mit der präsentierten Modellierung und mit der Hypothese von Gleichgewichtsauflösungsformen in Snyder et al. [137] überein.
Die Erweiterung der 2D-Simulationen auf 3D-Gebiete (wie z. B. β-Quarz) ist mit der vorgestellten Modellierung direkt möglich. Die Simulationen in

β-Quarz zeigen mit den Experimenten von Heimann [134] eine gute Übereinstimmung. Dabei kann die kinetische und Grenzflächenanisotropie jeweils mit geeigneten Parametern präzise kalibriert werden, um die jeweiligen Auflösungsgeschwindigkeiten aus Experimenten zu erhalten.

Zudem wurde die Methodik erweitert, um eine quantitative Abbildung von experimentellen Kristallauflösungsgeschwindigkeiten zu ermöglichen. Dazu wurde ein System verwendet, das in Experimenten von Gratz und Bird [152] präsentiert wurde. Dies beinhaltet einen α-Quarz Kristall in einer untersättigten alkalischen Lösung. Die Parameter für das Phasenfeldmodell konnten mit den (oder ähnlichen) experimentellen Bedingungen verknüpft werden und die Anisotropieparameter konnten so bestimmt werden, dass die relativen Auflösungsraten der einzelnen Flächen in Übereinstimmung zu Laborexperimenten sind [49, 52, 145, 153].

Des Weiteren wurde eine Kopplung der Auflösungsgeschwindigkeit mit einer Strömungsgeschwindigkeit durch die Anpassung der kinetischen Mobilität ermöglicht. Dabei kann ein linearer oder Quadratwurzel förmiger Zusammenhang der beiden Größen hergestellt und modelliert werden.

7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die Forschungsergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf weiterführende Arbeiten präsentiert. Zuerst werden in Abschnitt 7.1 die wesentlichen Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit dargestellt, wobei auf die einzelnen Prozesse der Rissbildung, Kristallisation und Auflösung eingegangen wird. Im darauffolgenden Abschnitt 7.2 wird ein kurzer Ausblick gegeben, in dem mögliche zukünftige Forschungsrichtungen und Modellerweiterungen skizziert werden.

7.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Verständnis von Bruchbildungs-, Kristallisations- und Auflösungsprozessen in hydrothermalen Umgebungen zeigt Relevanz für verschiedene Gebiete der Grundlagengeologie und der angewandten Geowissenschaften. Da experimentelle Arbeiten und Laboruntersuchungen zu diesen Vorgängen kostenintensiv und limitiert auf einige Anwendungsfälle sind, bieten moderne Berechnungsmethoden wie die Phasenfeldmethode eine Möglichkeit neue Einblicke in die Entstehungsmechanismen von Mineraladern zu erhalten und ein tieferes Verständnis für die Einflussfaktoren der einzelnen Prozesse zu entwickeln. Die vorliegende Arbeit möchte mit der Modellierung von verschiedenen Mineralen auf Kornskala eine Grundlage für ein besseres Verständnis der komplexen Prozesse in geothermalen Umgebungen schaffen. In den vorgestellten Phasenfeldmodellen sind kristallographische Anisotropien in Kristallisation, Auflösung und Bruchbildung einbezogen, was eine Beschreibung der betrachteten Prozesse auf Mikroebene ermöglicht.

Der Einfluss von verschiedenen Faktoren auf die Mikrostrukturentwicklung von Kalzitadern in unterschiedlichen Kalksteinen wurde in Kapitel 4 dargestellt. Insbesondere wurden die Auswirkungen von homogenen und heterogenen Bruchflächenverteilungen auf die Kristallform genauer untersucht und erläutert. Es können auf der Oberfläche von intergranular gebrochenen Körnern (Ton-) Beschichtungen vorliegen, welche die Wachstumsgeschwindigkeit eines aufwachsenden Kristalls verlangsamen. Im Gegensatz dazu ist die Wachstumsgeschwindigkeit der (unbeschichteten) transgranular gebrochenen Körnern nicht vermindert. Dies kann dazu führen, dass Kristalle, die auf intergranular gebrochene Körner aufwachen, von Kristallen, die auf transgranular gebrochenen Körnern aufwachsen, relativ schnell überwachsen werden und sich beispielsweise weit-blockige Kristalle in den offenen Rissen bilden. Die Bruchflächenart wurde zusätzlich mit weiteren Parametern wie der mineralischen Zusammensetzung, Kristallform, Apertur und Korngrößenverteilungen in den einzelnen Studien kombiniert. Je nach vorliegender Bruchfläche (intergranular, transgranular oder gemischter Typ) in Kombination mit der Rissapertur entstehen unterschiedliche Kristallmorphologien. Die Form der Kalzitkristalle kann von äquidimensional großen blockigen Kristallen bei kleinen Aperturen über elongiert blockige Kristalle bei großen Aperturen bis hin zu weit blockigen Kristallen beim Vorliegen von heterogenen Bruchflächen variieren. Die hier gezeigten Ergebnisse der Kalzitadern zeigen eine gute Übereinstimmung zu natürlichen Mineraladern und erweitern vorherige Studien zur Kristallisation in offenen Rissen durch die Einbeziehung der Bruchflächenheterogenitäten und variablen Aperturen [90, 100, 108].

Die Komplexität der Modellierung von Mineraladern wurde in Kapitel 5 durch die Einbeziehung von Bruchbildungsprozessen erweitert. Dabei wird die Rissbildung auf Kornskala zusätzlich zur Kristallisation für die Beschreibung der Entstehung von Quarzadern verwendet. Die Bruchbildung und das Kristallwachstum laufen dabei mehrfach hintereinander ab und führen zur Bildung von gestreckten Kristallen, die verschiedene Korngrenzformen aufweisen. Dabei

wird die Form der Korngrenzen in den gestreckten Kristallen von der Orientierung eines Kristalls und dessen Nachbarn bestimmt und es können gerade, c- oder s-förmige Korngrenzmorphologien entstehen (Radiatoren). Zudem können bestehende Radiatoren durch einen erneuten Riss erweitert werden, bei der entweder die Form sich stärker ausprägt oder sich ein neuer Radiator bildet. Falls zusätzlich Fremdminerale im Gestein vorliegen, die während der Kristallisation nicht wachsen, können neben den schmalen Kristallen auch wesentlich breitere Kristalle auftreten. Des Weiteren hängt die Breite der Quarzkristalle stark von der vorliegenden Rissöffnung ab. Mit größer werdender Apertur werden die Quarzkristalle breiter, da mehr Raum für Wachstumskonkurrenz vorhanden ist. Dadurch können die günstig orientierten Kristalle ihre ungünstig orientierten Nachbarkristalle überwachsen. In diesen Fällen ist eine bevorzugte Kristallorientierung in der Adermitte messbar. Bei kleinen Aperturen überbrücken die meisten Kristalle den offenen Riss und verbinden sich mit ihrem Kristallfragment von der anderen Bruchseite bevor sie ihre euhedrale Form erreicht haben (schnelles Wachstum). Dies resultiert in gleichmäßig breiten Kristallen und es liegt keine spezifischen Vorzugsrichtung der Quarzkristalle in der Mineralader vor. In den vorgestellten Studien wurden sowohl partiell offenen Risse als auch vollständig zusammengewachsene Risse erneut durchbrochen. Die Korngrenzstrukturen der partiell offenen Quarzadern sind vergleichsweise glatt und es bilden sich nur wenige Radiatoren. Die Ergebnisse deuten dementsprechend an, dass die Form der Korngrenzen zusätzlich vom Stadium der Verheilung abhängt. Falls die Rissöffnung schräg verläuft (bzw. der Belastungsvektor nicht mehr genau vertikal ist) sind die vorliegenden Quarzkristalle in Richtung der Öffnungstrajektorie orientiert.
Zusätzlich wurde in dieser Arbeit demonstriert, unter welchen Bedingungen sich dicke Quarzadern mit gestreckten Kristallen oder dünne Quarzaderbündel mit blockigen Kristallen bilden. In den dicken Quarzadern bildet sich nach dem Kristallwachstum ein neuer Riss innerhalb der vorhandenen Struktur, da diese schwächer als das Umgebungsgestein ist. Bei den dünnen Quarzadern bildet sich hingegen nach dem Kristallwachstum ein neuer Riss delokalisiert im Umgebungsgestein, da die Mineralader stärker als das Umgebungsgestein ist. Die präsentierten Ergebnisse deuten an, dass sich dicke Quarzadern mit

gestreckten Kristallen bilden, wenn der Riss nicht vollständig zusammengewachsen ist und eine Restporosität bei neuer Rissbildung vorhanden ist. Die vorhandenen Poren in den Quarzadern dienen dann als Nukleationspunkt für einen neuen Riss. Somit hängt der Übergang von lokalisiertem zu delokalisiertem wieder Aufreißen unter anderem von der Restporosität in der Quarzader ab. Dies führt auch dazu, dass eine Mineralader, die einmal lokalisiert bricht, immer weiter in nachfolgenden Riss-Versiegelungen expandiert. Solange sich die Umgebungsbedingungen nicht verändern (z. B. Hintergrundausdehnungsrate) bleibt die Quarzader in jeder neuen Iteration porös und kommt nicht ohne Weiteres wieder in den Bereich der delokalisierten Rissbildung zurück.
Des Weiteren können durch die Anwendung eines Poisson Prozesses für die Beschreibung der Rissöffnung (stetig größer werdende Apertur) Heterogenitäten der Spannung in der Erdkruste in die Modellierung miteinbezogen werden. Die Studien zeigen, dass sich ein neuer Riss im Umgebungsgestein bildet solange die Apertur klein ist. Sobald die Apertur hinreichend groß ist bleibt die Quarzader porös, was zu einer kontinuierlichen Reaktivierung führt.
Da die Phasenfeldsimulationen rechenintensiv sind, wurde die Modellierung der Quarzadern durch probabilistische Simulationen erweitert. Diese ermöglichen die Durchführung von vielen hintereinander geschalteten Rissbildungs- und Kristallisationsprozessen in geringer Rechenzeit. Basierend auf den Daten der Phasenfeldsimulationen wurde die Restporosität einer Quarzader als Kriterium verwendet, wann diese erneut lokalisiert oder delokalisiert bricht. Die probabilistischen Simulationen zeigen das Auftreten von dicken und dünnen Quarzadern nebeneinander, sofern die einzelnen Aperturen und Versiegelungszeiten normal verteilt sind.
Die numerischen Quarzadern wurden mit natürlichen Mikrostrukturen verglichen und bilden diese qualitativ gut ab, wobei in den modellierten Strukturen zahlreiche charakteristische Kristallmorphologien (z. B. Korngrenzform, gestreckte und blockige Kristalle) auffindbar sind. Die Ergebnisse in dieser Arbeit sind mit vorhandener Literatur [90, 187, 188] in Übereinstimmung und erweitern die Erkenntnisse zur Entstehung von gezackten Korngrenzen, Brückenstrukturen und schrägen Rissöffnungen.

In Kapitel 6 wurde die Modellierung von facettierten Kristallauflösung vorgestellt, mit der die zeitliche Entwicklung der Kristallform während der Auflösung beschrieben werden kann. Die Auflösung von Kristallen beeinflusst einerseits die Permeabilität und Festigkeit von geothermalen Reservoiren, andererseits spielt das Auflösungsverhalten von Kristallen in technischen und industriellen Prozessen ein wichtige Rolle (Abschn. 2.1.4). Die Modellierung der Kristallauflösung mit facettenspezifischen Geschwindigkeiten stellt einen wichtigen Punkt für die Beschreibung dieser Prozesse dar. Für diese Modellierung im Phasenfeldkontext können Anisotropieformulierungen der Oberflächenenergie und der Mobilität verwendet werden, die eine genaue Beschreibung der Geschwindigkeiten der einzelnen Kristallfacetten während der Auflösung ermöglicht. Die vorgestellte Methodik erlaubt eine korrekte Abbildung der Geschwindigkeit und Auflösungsreihenfolge der einzelnen Facetten, welche mit den Vorhersagen der PBC Theorie übereinstimmt [49]. In diesen beiden Anisotropieformulierungen gehen sowohl die Wachstums- als auch die Auflösungsform des Kristalls ein. Dies ermöglicht die Modellierung von verschiedenen Kristallsystemen, die von einer Flüssigkeit umgeben sind, wobei sich die Kristallfacetten mit geringerer Oberflächenenergie und höherer Mobilität schneller auflösen und in späteren Auflösungsstadien dominant vorhanden sind. Mit der vorgestellten Methodik wurden die experimentelle Auflösungsprozesse von β-Quarz [134] und β-Bernsteinsäure [137] nachgebildet. Dabei konnte das Auftreten von geknickten (k) und gestuften (s) Flächen der Auflösungsform an den Ecken und Kanten der Wachstumsform modelliert werden. Mit der entsprechenden Wahl der Anisotropiestärkeparameter konnten die Geschwindigkeiten der einzelnen Fläche genau kalibriert werden.
Die Modellierung der Kristallauflösung wurde durch eine Kopplung mit experimentellen Parametern erweitert, womit die Phasenfeldparameter mit physikalischen Parametern aus Laborexperimenten verknüpft werden können. Es wurde ein α-Quarz Kristall in einer untersättigten Lösung betrachtet [152], bei dem die Auflösungsgeschwindigkeiten aus Auflösungsexperimenten nachgebildet wurden [49, 52, 145, 153].
Zudem wurde das Kristallauflösungsmodell durch eine Kopplung der kinetischen Mobilität mit einer Fluidströmung erweitert. Damit kann der Effekt einer

schnelleren Auflösungsgeschwindigkeit bei vorliegender Strömung beschrieben werden ohne das eine Konzentrationsgleichung explizit mit berücksichtigt werden muss. Diese Kopplung erlaubt sowohl einen linearen als auch einen Quadratwurzel förmigen Zusammenhang zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und Strömungsgeschwindigkeit.

Die hier gezeigten Ergebnisse demonstrieren die Anwendbarkeit und Genauigkeit der vorgestellten Phasenfeldmodelle. Zusammenfassend können mit den präsentierten Methoden verschiedene Prozesse und diagnostische Mikrostrukturen in geothermalen Umgebungen abgebildet werden, was ein tieferes Verständnis der einzelnen Prozesse und deren Kopplung miteinander ermöglicht.

7.2 Ausblick

Modellerweiterungen

Aufbauend auf der vorliegenden Arbeit sind Modellerweiterungen und weiterführende Studien möglich, um bisher unbeantwortete Problematiken zu erforschen. Die Rissausbreitung kann in 3D für die Riss-Versiegelung in geothermalen Reservoiren angewendet werden, wobei auf die Arbeit von Prajapati et al. [190] aufgebaut werden kann. Es kann beispielsweise die Rissausbreitung und das erneute Kristallwachstum in den offenen Rissen in unterschiedlichen Stadien der Kompaktion und Zementation genauer betrachtet werden, um tiefere Einblicke in die Porosität- und Permeabilitätseigenschaften von hydrothermalen Reservoiren zu erhalten. Außerdem ist die Kopplung der treibende Kraft zur Kristallisation mit einer Konzentrationsgleichung eine interessante Erweiterung, um die lokalen Konzentration des übersättigten Fluids durch Diffusion und Advektion (durch Fluidströmung) zu untersuchen. Diese Erweiterung würde die Abbildung von mehreren Mechanismen ermöglichen. Erstens könnte die Ausfällung von Mineralen mit Konzentrationsgradient auf

Kornskala genauer modelliert werden, wie zum Beispiel Halit, Alaun oder unter gewissen Bedingungen auch Kalzit. Zweitens könnte diese Kopplung das langsamere Wachstum (bzw. den Wachstumsstopp) eines Minerals abbilden, sobald sich offene Poren abschließen und keinen Kontakt zur Strömung mehr haben. Drittens könnte das Kristallwachstum durch das heraus Diffundieren eines Minerals aus dem Nebengestein modelliert werden [79].
Des Weiteren können die hier vorgestellten Methoden zur Beschreibung der Mechanismen von Bruchbildung und Kristallisation im Bauingenieurwesen für die Modellierung von Beton eingesetzt werden. So kann zum Beispiel selbstheilender Beton durch Mineralausscheidung von Bakterien wieder zusammenwachsen, was die Lebensdauer von Betonbauwerken verlängern kann. Für die Weiterentwicklung von selbstheilendem Beton können die vorgestellten Modelle erweitert werden.

Die Modellierung der Auflösungsprozesse ist in der vorgestellten Arbeit auf einen Einkristall beschränkt, der von einem Fluid umschlossen ist. Basierend auf dem vorgestellten Modell können in weiteren Arbeiten polykristalline Systeme in Sedimentgesteinen untersucht werden. Die Modellierung sollte dann auf zusätzliche Effekte, wie beschleunigte Auflösung entlang von Korngrenzen oder verschiedene Mineralkompositionen erweitert werden. Zudem weisen manche Minerale eine bevorzugte Auflösung entlang von Spaltebenen auf (z. B. Feldspate). Eine Erweiterung des Modells mit diesem zusätzlichen Effekt scheint beispielsweise sinnvoll für eine quantitative Vorhersage von Auflösungsprozessen in Sandsteinen. Des Weiteren sollten dann, falls sich Partikel von der Gesteinsmatrix ablösen, Gleichungen der Starrkörperbewegung in Fluiden oder Fluid-Struktur-Interaktion miteinbezogen werden.
Neben der bisherigen Annahme von konstanter Übersättigung mit konstanter treibender Kraft kann das Modell mit einer konzentrationsanhängigen treibenden Kraft gekoppelt werden, um andere Minerale zu behandeln, bei denen die Ablösungskinetik gleich groß oder schneller als die Diffusion eines abgelösten Moleküls und dessen Abtransport ist (z. B. Kalzit).

Offene Fragestellungen

Trotz der technischen Fortschritte bei der Durchführung von Feldexperimenten erscheint eine großskalige experimentelle Untersuchung und Kartierung von Rissnetzwerken in der oberen Erdkruste momentan noch nicht ohne weiteres möglich. Insbesondere ist ein besseres Verständnis der mikro- und makroskopischen Durchströmungs- und Festigkeitseigenschaften in diesen Strukturen, die sich durch Bruch, Kristallisation und Auflösung verändern, relevant für eine nachhaltige und sichere Nutzung von geothermaler Energie. Die Ergebnisse der Mikrostruktursimulationen können zwar von der Mikroebene auf die großen Rissnetzwerke mit Hilfe von effektiven Materialparameter hoch skaliert werden (z. B. Festig- und Steifigkeit oder Permeabilität und Fluidkonnektivität in Reservoiren). Jedoch bleibt eine Vorhersage der Prozesse auf geologischen oder technisch relevanten Zeitskalen trotz der Fortschritte der simulativen und experimentellen Ansätze weiterhin ein offenes Problem. Dementsprechend müssen experimentelle und simulative Methodiken für die Erstellung von großskaligen dreidimensionalen Karten von Rissnetzwerken und deren Nachbildung weiter entwickelt und verbessert werden.
Zudem ist der Einfluss von chemischen oder hydraulisch induzierten Effekten auf stabiles Risswachstum in natürlichen Umgebungen noch nicht genau verstanden. So kann sich ein Riss stabil (langsam) im Gestein ausbreiten, selbst wenn die vorliegenden Spannungen niedriger als die Bruchfestigkeit sind. Dieses Rissbildungsverhalten kann neben rein mechanischer Belastung durch chemisch induzierte Spannungs-Riss Korrosion oder Hydrolyse von Atombindungen an der Rissspitze ausgelöst werden. Ein besseres Verständnis dieser Prozesse ist für die Vorhersage von Bruchbildungsprozessen in technischen Anwendungen wichtig und eine weitere Erforschung erscheint sinnvoll.
Heutige Laborexperimente zur Kristallisation in offenen Rissen sind aufgrund der begrenzten Versuchszeit (Tage bis Wochen) bei Bedingungen durchgeführt, die in natürlichen geologischen Umgebungen nicht unbedingt dauerhaft vorkommen. So ist dort (im Gegensatz zu den Laborexperimenten) die Abweichung des übersättigten Fluids vom Gleichgewichtszustand eher klein und

es liegen moderatere Temperaturen vor (50-200°C). Die Simulationsparameter werden häufig von diesen Laborexperimenten abgeleitet. Dementsprechend ist eine Konzipierung und Erweiterung von Methoden und Experimenten, welche die geologischen Zeitskalen abbilden, essentiell für eine realistische (und zeitlich korrekte) Vorhersage dieser Prozesse.

A Anhang

A.1 Simulationsparameter für die Kalzitadern in Kalkstein in Kapitel 4

Tabelle A.1: Modellierungsparameter für die Phasenfeldsimulationen in Kapitel 4

Modellierungsparameter	Wert
Gitterweite Δx	1,0
Zeitschrittweite Δt	0,035 (rhomb.) / 0,0035 (scal.)
Längenskalaparameter ε	6,5
Grenzflächenenergiedichte $\gamma_{\alpha\beta}$	1,0
Parameter für Mehrphasengebiete $\gamma_{\alpha\beta\delta}$	20,0
Mobilität der TGK zum Liquid $M^0_{\text{TGK.-liq.}}$	1,0
Mobilität der IGK zum Liquid $M^0_{\text{IGK.-liq}}$	0,0-1,0
Mobilität der inerten Körner zum Liquid $M^0_{\text{inert, liq}}$	0,0
δ	1,0
Volumetrische Energiedichte der Kristalle $f^{\text{krist.}}_{\text{bulk}}$	-0,25 (2D) / -0,5 (3D)
Volumetrische Energiedichte des Fluids f^{l}_{bulk}	0

A.2 Simulationsparameter für die Bruchbildung und das Kornwachstum in quarzreichen Mikrostrukturen in Kapitel 5

Tabelle A.2: Phasenfeldparameter für die Rissausbreitung aus Prajapati et al. [241]

Modellierungsparameter	Wert
Gitterweite Δx	0,5 μm
Zeitschrittweite Δt	1,0
Risslängenskalaparameter ε_c	$4\Delta x$
E-Modul E	99,45 GPa [271]
Querkontraktionszahl ν	0,06 [271]
Kapitel 5.1	
Risszähigkeit in c-Richtung $K_{I,c}^{c\text{-axis}}$	2,4 MN m$^{-3/2}$ [57]
Risszähigkeit entlang der a-Achse $K_{I,c}^{a\text{-axis}}$	2,14 MN m$^{-3/2}$ [58]
Anisotropiefaktor $f_{aniso,a}$	0,795
Kapitel 5.2	
Risszähigkeit in c-Richtung $K_{I,c}^{c\text{-axis}}$	1,15 MN m$^{-3/2}$ [272, 273]
Risszähigkeit entlang der a-Achse $K_{I,c}^{a\text{-axis}}$	0,97 MN m$^{-3/2}$ [272, 273]
Anisotropiefaktor $f_{aniso,a}$	0,711

Tabelle A.3: Simulationsparameter für die Kristallwachstumssimulationen (adaptiert aus [188])

Modellierungsparameter	Wert	Dimensionsbehafteter Wert
Gitterweite Δx	0,5	0,5 μm
Zeitschrittweite Δt	0,000625	0,725 s
Längenskalaparameter ε	4 Δx	2 μm
Grenzflächenenergiedichte γ_{sl}	1,0	0,36 J m^{-2}
Grenzflächenenergiedichte γ_{ss}	1,72	0,62 J m^{-2}
Parameter für Mehrphasengebiete $\gamma_{\alpha\beta\delta}$	12,0	4,32 J m^{-2}
Mobilität der Quarzkörner zur Flüssigphase $M^0_{\text{quarz-liq.}}$	1,0	2,39 $\times 10^{-15}$ m^{4}J^{-1}s^{-1}
δ	85	
Volumetrische Energiedichte der Kristalle $f^{\text{krist.}}_{\text{bulk}}$	-0,294	1,059$\times$10^5 J m^{-3}
Volumetrische Energiedichte des Fluids f^{l}_{bulk}	0	0

A.3 Parameter und weitere Untersuchungen für die facettierte Kristallauflösung in Kapitel 6

In den Abschnitten A.3.1-A.3.4 sind die jeweiligen Parameter und Vektoren für die kapillare und kinetische Anisotropie gegeben, die bei der Simulation der Auflösung in Kapitel 6 verwendet wurden. Ein Vergleich unterschiedlicher Gitterweiten bei der Auflösung von Quarz ist in Abschnitt A.3.5 und die Parameter und weitere Untersuchungen zur Kopplung der Mobilität mit einer Strömungsgeschwindigkeit sind in Abschnitt A.3.6 gegeben.

A.3.1 Anisotropieparameter der oktogonalen (2D) Auflösungs- und Wachstumsform

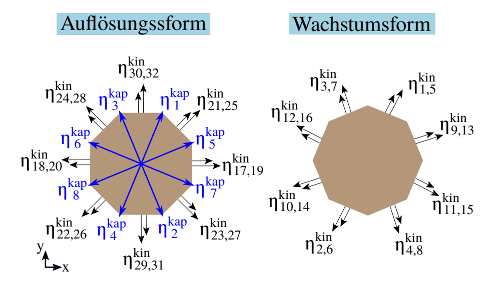


Abbildung A.1: Oktogonale Auflösungs- und Wachstumsform: Eingangsvektoren für die kapillare Anisotropie sind in blau und für die kinetische Anisotropie sind in schwarz dargestellt.

Tabelle A.4: Kapillare Anisotropie: Eckvektoren geben die oktogonale 2D-Auflösungsform an.

	x	y
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kap}}_{1..4}$	$\pm 0{,}4142$	± 1
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kap}}_{5..8}$	± 1	$\pm 0{,}4142$

Tabelle A.5: Kinetische Anisotropie: Normalvektoren der Facetten der oktogonalen 2D-Form aus den Wachstums- und Auflösungsformen.

Aus Wachstumsform			Aus Auflösungsform		
	x	y		x	y
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{1..4}$	$\pm 0{,}9239$	$\pm 0{,}3827$	$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{17,18}$	± 1	0
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{5..8}$	$\pm 0{,}9239 * \mathcal{A}_1$	$\pm 0{,}3827 * \mathcal{A}_1$	$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{19,20}$	$\pm 1 * \mathcal{A}_3$	0
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{9..12}$	$\pm 0{,}3827$	$\pm 0{,}9239$	$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{21..24}$	$\pm 0{,}7071$	$\pm 0{,}7071$
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{13..16}$	$\pm 0{,}3827 * \mathcal{A}_2$	$\pm 0{,}9239 * \mathcal{A}_2$	$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{25..28}$	$\pm 0{,}7071 * \mathcal{A}_4$	$\pm 0{,}7071 * \mathcal{A}_4$
			$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{29,30}$	0	± 1
			$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{31,32}$	0	$\pm 1 * \mathcal{A}_5$

A.3.2 Anisotropieparameter für die Auflösung von β-Quarz

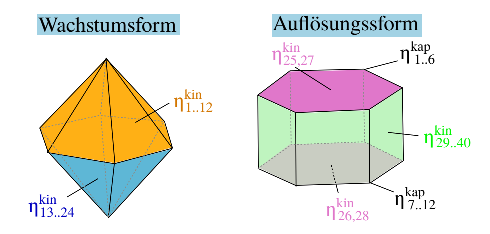


Abbildung A.2: Wachstums- und Auflösungsform von Typ B β-Quarz mit den Vektoren der kapillaren und kinetischen Anisotropie.

Tabelle A.6: Eckvektoren der kapillaren Anisotropiefunktion (Auflösungsform) für Typ B β-Quarz (schwarze Ecken in Abb. A.2).

	x	y	z		x	y	z
$\boldsymbol{\eta}_{1,2}^{\text{kap}}$	±1	0	1	$\boldsymbol{\eta}_{7,8}^{\text{kap}}$	±1	0	-1
$\boldsymbol{\eta}_{3..6}^{\text{kap}}$	$\pm0{,}5$	$\pm0{,}866$	1	$\boldsymbol{\eta}_{9..12}^{\text{kap}}$	$\pm0{,}5$	$\pm0{,}866$	-1

Tabelle A.7: Kinetische Anisotropie: Normalvektoren der Facetten für Typ B β-Quarz aus den Wachstums- und Auflösungsformen (siehe Abb. A.2).

Aus Wachstumsform				Aus Auflösungsform			
	x	y	z		x	y	z
$\boldsymbol{\eta}_{1..2}^{\text{kin}}$	$\pm0{,}7857$	0	0,6186	$\boldsymbol{\eta}_{25,26}^{\text{kin}}$	0	0	±1
$\boldsymbol{\eta}_{3..6}^{\text{kin}}$	$\pm0{,}3929$	$\pm0{,}6805$	0,6186	$\boldsymbol{\eta}_{27,28}^{\text{kin}}$	0	0	$\pm1*\mathcal{A}_c$
$\boldsymbol{\eta}_{7..8}^{\text{kin}}$	$\pm0{,}7857*\mathcal{A}_d$	0	$0{,}6186*\mathcal{A}_d$	$\boldsymbol{\eta}_{29,30}^{\text{kin}}$	±1	0	0
$\boldsymbol{\eta}_{9..12}^{\text{kin}}$	$\pm0{,}3929*\mathcal{A}_d$	$\pm0{,}6805*\mathcal{A}_d$	$0{,}6186*\mathcal{A}_d$	$\boldsymbol{\eta}_{31,32}^{\text{kin}}$	$\pm1*\mathcal{A}_m$	0	0
$\boldsymbol{\eta}_{13..14}^{\text{kin}}$	$\pm0{,}7857$	0	-0,6186	$\boldsymbol{\eta}_{33..36}^{\text{kin}}$	$\pm0{,}866$	$\pm0{,}5$	0
$\boldsymbol{\eta}_{15..18}^{\text{kin}}$	$\pm0{,}3929$	$\pm0{,}6805$	-0,6186	$\boldsymbol{\eta}_{37..40}^{\text{kin}}$	$\pm0{,}866*\mathcal{A}_m$	$\pm0{,}5*\mathcal{A}_m$	0
$\boldsymbol{\eta}_{19..20}^{\text{kin}}$	$\pm0{,}7857*\mathcal{A}_d$	0	$-0{,}6186*\mathcal{A}_d$				
$\boldsymbol{\eta}_{21..24}^{\text{kin}}$	$\pm0{,}3929*\mathcal{A}_d$	$\pm0{,}6805*\mathcal{A}_d$	$-0{,}6186*\mathcal{A}_d$				

A.3.3 Anisotropieparameter für die Auflösung von β-Bernsteinsäure

Tabelle A.8: Eckvektoren der kapillaren Anisotropiefunktion (Auflösungsform) für β-Bernsteinsäure.

	x	y	z
$\boldsymbol{\eta}_{1,2}^{\text{kap}}$	±1	0	0
$\boldsymbol{\eta}_{3,4}^{\text{kap}}$	0	±1	0
$\boldsymbol{\eta}_{5,6}^{\text{kap}}$	0	0	±1

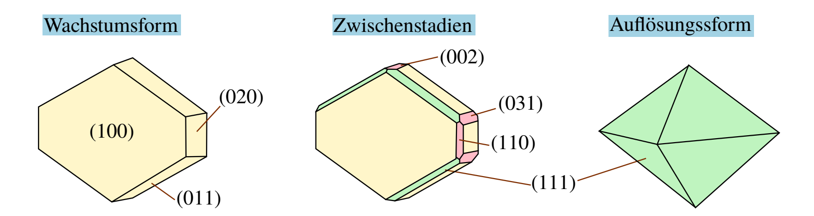


Abbildung A.3: Wachstums- und Auflösungsform von β-Bernsteinsäure und Zwischenstadien mit zusätzlichen Kristallfacetten in Zwischenstadien während der Auflösung.

A.3.4 Parameter für die Auflösung von α-Quarz

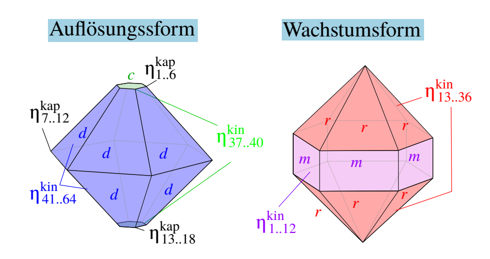


Abbildung A.4: Wachstums- und Auflösungsform von α-Quarz. Die Vektoren mit den jeweiligen Indices sind in Tabelle A.9 und A.12 gegeben.

Tabelle A.9: Eckvektoren der kapillaren Anisotropiefunktion (Auflösungsform) für α-Quarz.

	x	y	z		x	y	z
$\boldsymbol{\eta}^{kap}_{1,2}$	±0,5105	0	1	$\boldsymbol{\eta}^{kap}_{9..12}$	±0,7806	±1,352	0
$\boldsymbol{\eta}^{kap}_{3..6}$	±0,2552	±0,4421	1	$\boldsymbol{\eta}^{kap}_{13,14}$	±0,5105	0	-1
$\boldsymbol{\eta}^{kap}_{7,8}$	±1,5612	0	0	$\boldsymbol{\eta}^{kap}_{15..18}$	±0,2552	±0,4421	-1

Tabelle A.10: Modellierungsparameter der α-Quarz Auflösung

Modellierungsparameter	entdim. Wert	dimensions-behafteter Wert
Gitterweite Δx	1	$1\,\mu$m
Zeitschrittweite Δt	0,001	12,6 s
Grenzflächenenergiedichte Quarz-Wässrige Lösung γ_{qw}	4	0,36 J m^{-2}
Längenskalaparameter ε	4	$4\,\mu$m
Kinetischer Koeffizient der q.-w. Grenzfläche M_{qw}^0	1	$8{,}79 \times 10^{-16}$ m^4 J^{-1} s^{-1}
Treibende Kraft der Auflösung $\Delta f_{qw}^{Aufl.}$	-0,299	-26881 J m^{-3}
Temperatur T		439 K
Druck p		1 atm
Gleichgewichtskonzentration von H_4SiO_4: $c_{H_4SiO_4}^{eq}$		385 ppm
Vorliegende Konzentration vom H_4SiO_4: $c_{H_4SiO_4}$		193 ppm
Auflösungsratenkonstante für Quarz k_+		$2{,}09 \times 10^{-6}$ s^{-1}
Molares Volumen von Quarz V_m^{qrz}		$22{,}7 \times 10^{-6}$ m^3
Molares Volumen von Wasser $V_m^{H_2O}$		18×10^{-6} m^3

Tabelle A.11: Kinetische Anisotropie: Normalvektoren der Facetten für β-Bernsteinsäure aus der Wachstums-, Auflösungs- und Zwischenstadienform (siehe Abb. A.3). Die jeweiligen Indices der Anisotropiestärkeparameter gehören zu der jeweiligen Kristallfacette.

	Aus Wachstumsform				Aus Auflösungsform				Aus Zwischenstadien		
	x	y	z		x	y	z		x	y	z
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{1,2}$	± 1	0	0	$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{17..24}$	$\pm 0{,}5774$	$\pm 0{,}5774$	$\pm 0{,}5774$	$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{33..36}$	$\pm 0{,}9487$	$\pm 0{,}3162$	0
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{3,4}$	$\pm 1 * \mathcal{A}_{020}$	0	0	$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{25..32}$	$\pm 0{,}5774 * \mathcal{A}_{111}$	$\pm 0{,}5774 * \mathcal{A}_{111}$	$\pm 0{,}5774 * \mathcal{A}_{111}$	$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{37..40}$	$\pm 0{,}9487 * \mathcal{A}_{031}$	$\pm 0{,}3162 * \mathcal{A}_{031}$	0
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{5,6}$	0	0	± 1					$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{41..44}$	$\pm 0{,}7071$	0	$\pm 0{,}7071$
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{7,8}$	0	0	$\pm 1 * \mathcal{A}_{100}$					$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{45..48}$	$\pm 0{,}7071 * \mathcal{A}_{101}$	0	$\pm 0{,}7071 * \mathcal{A}_{101}$
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{9..12}$	$\pm 0{,}7071$	$\pm 0{,}7071$	0					$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{49..52}$	0	$\pm 0{,}7071$	$\pm 0{,}7071$
$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{13..16}$	$\pm 0{,}7071 * \mathcal{A}_{011}$	$\pm 0{,}7071 * \mathcal{A}_{011}$	0					$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{53..56}$	0	$\pm 0{,}7071 * \mathcal{A}_{011}$	$\pm 0{,}7071 * \mathcal{A}_{011}$
								$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{57,58}$	0	± 1	0
								$\boldsymbol{\eta}^{\text{kin}}_{59,60}$	0	$\pm 1 * \mathcal{A}_{002}$	0

Tabelle A.12: Kinetische Anisotropie: Normalvektoren der Facetten für α-Quarz aus den Wachstums- und Auflösungsformen und zusätzlichen Flächen (um nicht-physikalische Wölbungen zu vermeiden). Die Vektoren sind auch in Abbildung A.4 dargestellt.

	Aus Wachstumsform				Aus Auflösungsform				Zusätzliche Flächen		
	x	y	z		x	y	z		x	y	z
$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{1,2}$	± 1	0	0	$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{37,38}$	0	0	± 1	$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{65..68}$	0	± 1	$\pm 0{,}22$
$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{3,4}$	$\pm 1 * \mathcal{A}_m$	0	0	$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{39,40}$	0	0	$\pm 1 * \mathcal{A}_c$	$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{69..72}$	0	$\pm 1 * \mathcal{A}_a$	$\pm 0{,}22 * \mathcal{A}_a$
$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{5..8}$	$\pm 0{,}5$	$\pm 0{,}866$	0	$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{41..44}$	0	$\pm 0{,}74$	$\pm 0{,}6727$	$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{73..80}$	$\pm 0{,}866$	$\pm 0{,}5$	$\pm 0{,}22$
$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{9..12}$	$\pm 0{,}5 * \mathcal{A}_m$	$\pm 0{,}866 * \mathcal{A}_m$	0	$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{45..48}$	0	$\pm 0{,}74 * \mathcal{A}_d$	$\pm 0{,}6727 * \mathcal{A}_d$	$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{81..88}$	$\pm 0{,}866 * \mathcal{A}_a$	$\pm 0{,}5 * \mathcal{A}_a$	$\pm 0{,}22 * \mathcal{A}_a$
$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{13..16}$	$\pm 0{,}7857$	0	$\pm 0{,}6186$	$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{49..56}$	$\pm 0{,}6408$	$\pm 0{,}37$	$\pm 0{,}6727$				
$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{17..20}$	$\pm 0{,}7857 * \mathcal{A}_r$	0	$\pm 0{,}6186 * \mathcal{A}_r$	$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{57..64}$	$\pm 0{,}6408 * \mathcal{A}_d$	$\pm 0{,}37 * \mathcal{A}_d$	$\pm 0{,}6727 * \mathcal{A}_d$				
$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{21..28}$	$\pm 0{,}3929$	$\pm 0{,}6805$	$\pm 0{,}6186$								
$\boldsymbol{\eta}^{kin}_{29..36}$	$\pm 0{,}3929 * \mathcal{A}_r$	$\pm 0{,}6805 * \mathcal{A}_r$	$\pm 0{,}6186 * \mathcal{A}_r$								

A.3.5 Gitterauflösung im 3D Quarzkristall

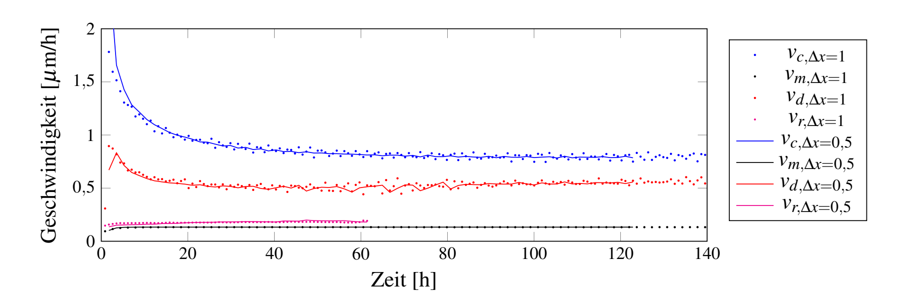


Abbildung A.5: Auflösungsgeschwindigkeiten des 3D Quarzkristalls aus Abschnitt 6.2 mit normaler (Δx=1) und feinerer (Δx=0,5) Gitterauflösung. Die Simulation ist in Abbildung 6.8 und 6.9 dargestellt. Beide Simulationen zeigen ähnliche Verläufe, was eine hinreichend gute Gitterauflösung mit Δx=1 andeutet.

A.3.6 Kopplung mit Strömungsgeschwindigkeit

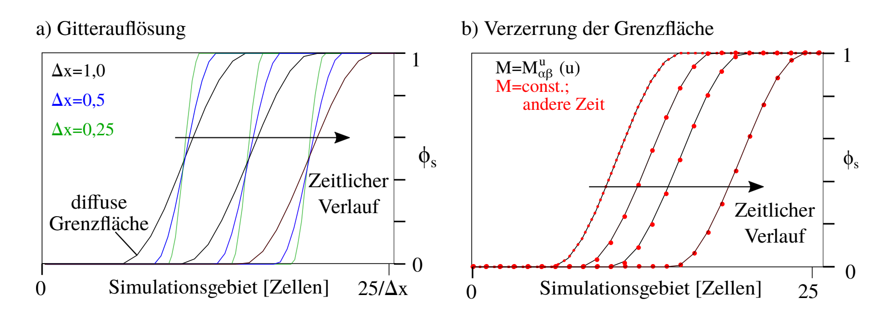


Abbildung A.6: a) Auflösungsprozess mit verschiedenen Gitterweiten mit Strömungsgeschwindigkeitskopplung. Die Position der $\phi_s = 0{,}5$ Linie ist während der Simulation bei allen Fällen ähnlich. b) Verlauf der diffusen Grenzfläche mit und ohne Geschwindigkeitskopplung. Die überlagerten Kurven zeigen jeweils verschiedene Zeitpunkte. Die diffuse Grenzfläche verzerrt sich mit der Kopplung kaum.

Tabelle A.13: Parameter für die Studien mit Kopplung der Mobilität mit einer Strömung an einer ebenen Grenzfläche. Die Parameter werden verwendet, solange diese nicht explizit anders definiert sind.

Modellparameter	dimensionsloser Wert
γ_{sl}	1
M_{sl}^{0}	1
Δf_{sl}	0,3
Δt	$0{,}035(\Delta x)^2\ \varsigma \leqslant 100$
	$0{,}025(\Delta x)^2,\ \varsigma > 100$
ε	$4\Delta x$
$\Delta p/\Delta x$	0,22
ι	1
ς	100

A.4 Probabilistische Simulationen von Quarzadern

In Abschnitt 5.2 werden für die Beschreibung vom Übergang von delokalisierter zu lokalisierter Bruchbildung in Quarzadern Phasenfeldsimulationen in einem relativ kleinen Gebiet durchgeführt, um die Rechenzeit bei der mehrfachen Rissausbreitung und Versiegelung zu begrenzen. In diesen Gebieten sind nicht alle kristallographischen Richtungen entlang der Bruchfläche repräsentativ vorhanden (und dementsprechend auch langsam wachsende Gebiete, die entscheidend für die lokalisierte Bruchbildung sind). Deswegen wird ein größeres, repräsentatives Gebiet (vier Mal so lang) einfach gerissen (mit Initialriss) und Kristallwachstumssimulationen mit verschiedenen Aperturen werden durchgeführt. Die verbleibende Apertur wird während der Simulation in Zwischenstadien gemessen. Solange eine Quarzader nicht vollständig verheilt ist kann sich ein neuer Riss an den vorhandenen Poren bilden (reaktivieren). Dementsprechend wird die größte verbleibende Apertur als Entscheidungskriterium verwendet, ob eine Ader reaktiviert wird oder sich eine neue Ader delokalisiert bildet. Zwischen den diskreten Datenpunkten der Phasenfeldsimulationen wird eine lineare Interpolation durchgeführt.
In den probabilistischen Simulationen der Quarzadern werden eine festgesetzte Anzahl von Bruchbildungs- und Kristallisationsprozessen (Iterationen, z. B. 500) durchgeführt, wobei dafür die Versiegelungszeit- und Öffnungsinkremente entweder als konstant, normal verteilt oder stetig vergrößernd (Poisson Prozess) gesetzt werden können. In jeder Iteration wird die neue verbleibende Öffnung in der Quarzader berechnet. Dazu wird der Datensatz der Phasenfeldsimulationen verwendet und die bisher verbleibenden Apertur mit den Versiegelungszeit- und Öffnungsinkrementen gehen in die Berechnung ein. Wenn eine Quarzader nach einer Iteration noch porös ist, lokalisiert sie erneut und wird dicker, sonst bildet sich eine neue Quarzader delokalisiert im Nebengestein. Die probabilistischen Simulationen der Quarzadern wurden mit Python (v.3.7) umgesetzt, wobei ein schematisches Flussdiagramm der Simulationen in Abbildung A.7 dargestellt ist.

Es wird darauf hingewiesen, dass während der probabilistischen Simulationen keine neuen mechanischen und Kristallwachstumssimulationen durchgeführt werden und diese rein auf dem Datensatz aus den einfach zusammengewachsenen Quarzadern basieren.

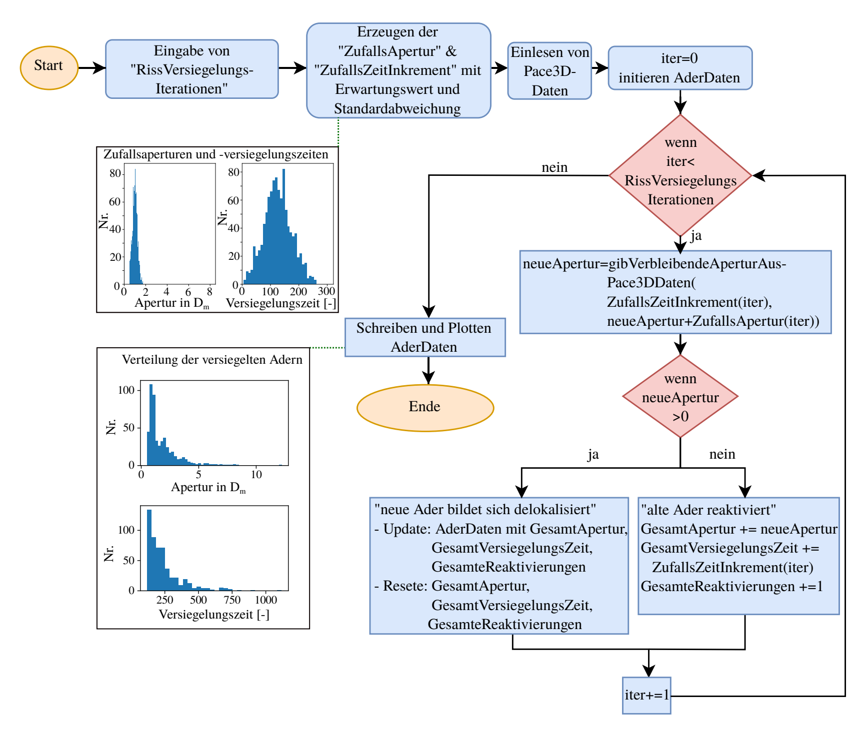


Abbildung A.7: Flussdiagramm der probabilistischen Simulationen der Quarzadern. Die Zufallsverteilung der Rissöffnungs- und der Versiegelungszeitinkremente kann konstant oder als normal verteilt gewählt werden. Zudem kann eine über die Zeit vergrößernde Apertur (Poisson Prozess) ausgewählt werden.

A.5 Bilder von makroskopisch sichtbaren Quarzadern

Hier werden zur besseren Einordnung der numerischen Simulationen Bilder von makroskopisch sichtbaren Quarzadern in natürlichen Umgebungen gezeigt. Diese Aufnahmen entstanden auf einer Exkursion nach Portugal und zeigen Strukturen am Strand von Almograve. Eine genauere Beschreibung der Umgebung beziehungsweise der geologischen Gegebenheiten ist zum Beispiel in Reber et al. [31] oder Zulauf et al. [32] dargestellt.
Abbildungen A.9-A.11 zeigen Aufnahmen von Boudinage Strukturen, die einer Schokoladetafel ähneln. Deren Entstehung ist in Abbildung A.8 schematisch erläutert. Für eine numerische Untersuchung dieser Prozesse wird auf die Arbeiten von Virgo et al. [82, 210] verwiesen. Abbildung A.12 zeigt Quarzadern in gefaltetem Gestein.
Partiell offene (nicht vollständig zusammengewachsene) Risse sind in Abbildung A.13 zu sehen, wobei dort elongierte Quarzkristalle mit Facetten erkennbar sind.
In Abbildung A.14 ist Geröll am Strand von Almograve zu sehen. Die einzelnen Steine sind mit Quarzadern durchzogen, wobei in Abbildung A.14b eine Detailaufnahme eines einzelnen Geröllsteins mit sowohl dicken Makro- als auch dünnen Mikroadern dargestellt ist.

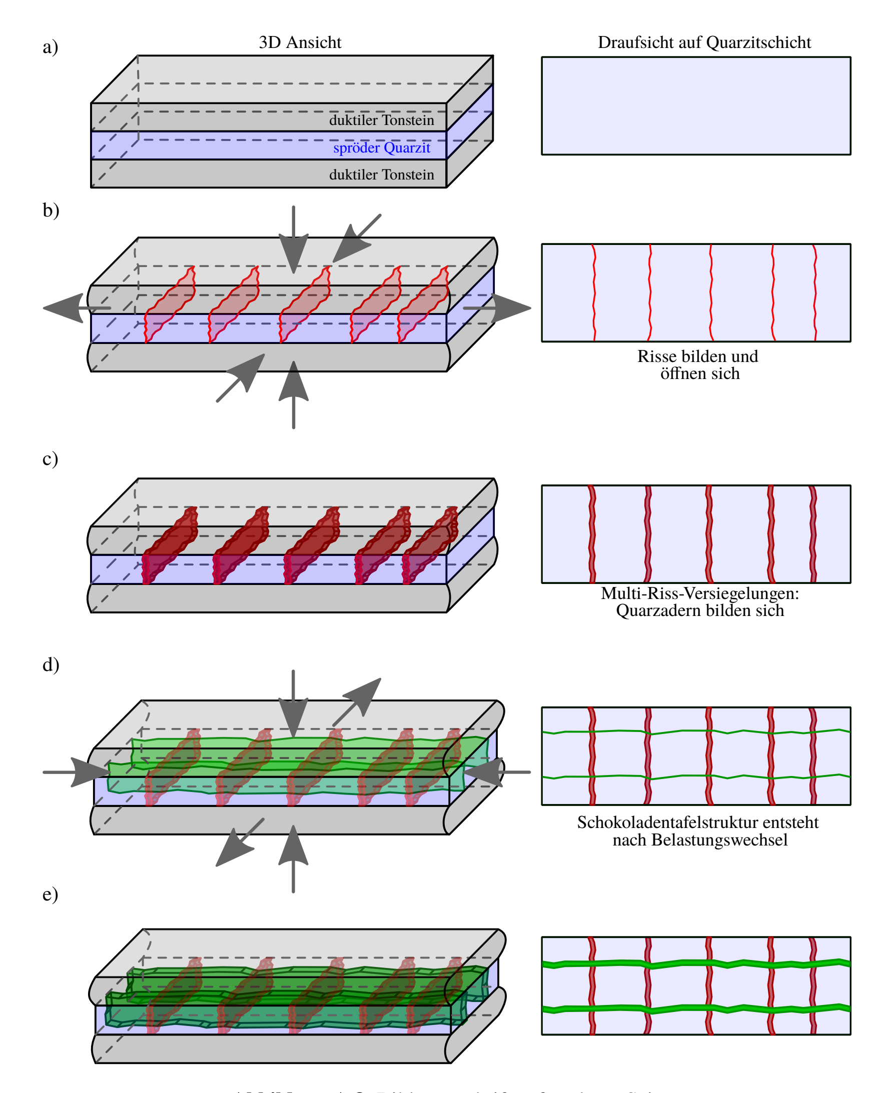


Abbildung A.8: Bildunterschrift auf nächster Seite.

Abbildung A.8: (Vorherige Seite.) Schematische Skizze der Entstehung von Schokoladentafelstrukturen. a) Initialstruktur aus geschichtetem dukitlem Tonstein und spröden Quarzit. Links ist jeweils die 3D Ansicht und rechts die Draufsicht auf die Quarzitschicht dargestellt. b) Pfeile geben Spannungszustand an. Die duktile Tonschicht fließt plastisch und die spröde Quarzitschicht bricht an verschiedenen Stelle parallel auf (Kraftfluss über Tonstein) und da die Tonschicht sich weiter verformt öffnen sich die Risse. c) Kristallwachstum in den offenen Rissen. b) und c) wechseln sich mehrfach hintereinander ab, was zur Bildung von dicken Quarzadern führt. d),e) Spannungszustand ändert sich und neue Quarzadern senkrecht zu älteren Adern aus b),c) bilden sich. Die Struktur ähnelt einer Schokoladentafel.



Abbildung A.9: Boudinage-Strukturen mit horizontalen und vertikalen Quarzadern. a),b) Struktur im Atlantik. c),d) am Strand. Die einzelnen Schichten aus Tonstein und Quarzit sind in a) links und in c) rechts erkennbar. In d) ist die Dreidimensionalität der Mineraladern erkennbar.

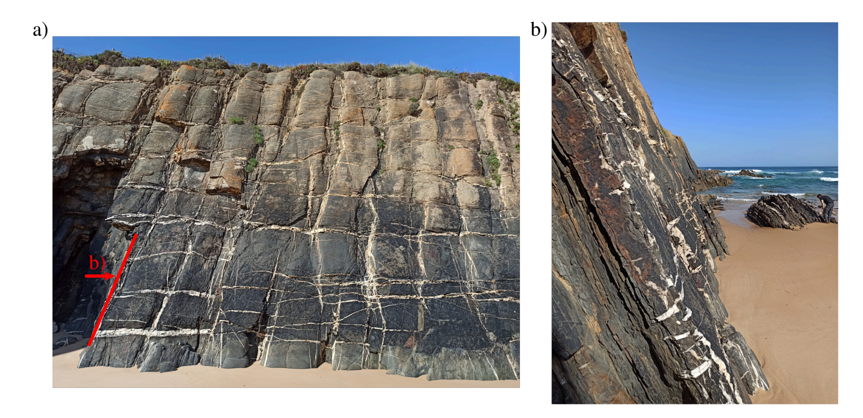


Abbildung A.10: Boudinage, die einer Schokoladentafel gleicht. a) Frontalansicht auf Quarzstruktur, die von Quarzadern horizontal und vertikal durchzogen ist (ca. 5 Meter hoch). b) Seitenansicht auf Quarzschicht mit Adern aus a). Links neben der Quarzschicht ist die duktile Tonsteinschicht zu sehen. Die Interaktion der beiden Schichten resultiert in senkrecht zur Schichtung stehende Adern. Geologe rechts im Hintergrund zum Größenvergleich.

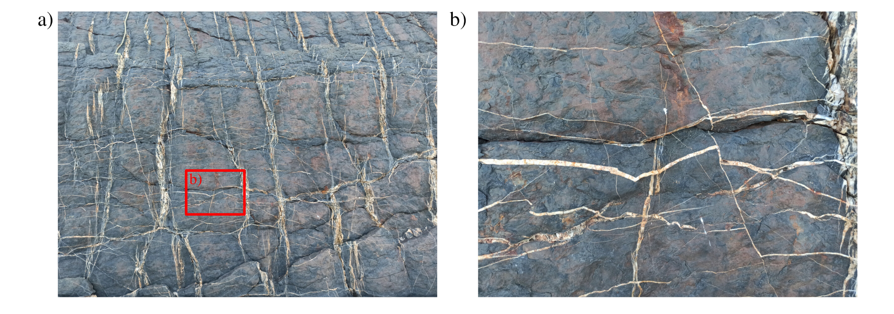


Abbildung A.11: a) Detaillierte Aufnahme einer Quarzschicht einer Boudinage-Struktur mit horizontalen und vertikalen Quarzadern. Seil links oben zum Größenvergleich. b) Detailaufnahme aus a). Die Quarzadern verlaufen zackig durch das Gestein. Dies deutet eine Reaktivierung einer bereits vorhandenen (nicht vollständig versiegelten) Quarzader an, wobei der neue Riss entlang der Schwachstellen der alten Ader verläuft (siehe [82, 210]).

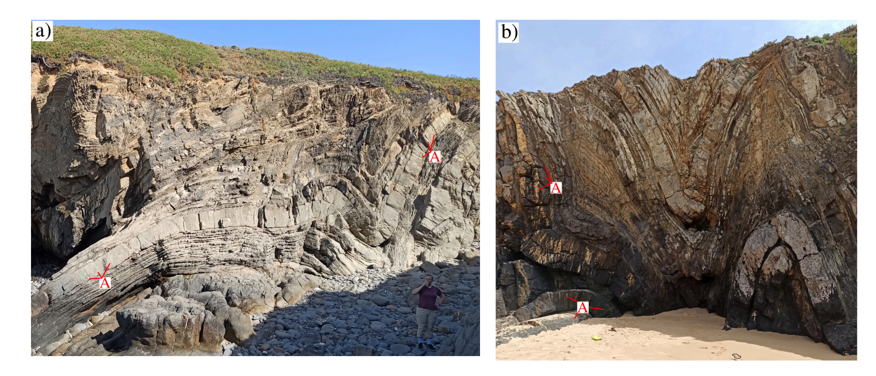


Abbildung A.12: Faltung von mehreren Schichten am Strand von Almograve, die Quarzadern im Quazit enthalten. Auch hier liegt duktiles Tongestein und (spröder) Quarzit abwechselnd geschichtet vor. Die Quarzadern (als *A* gekennzeichnet) verlaufen senkrecht zur Schichtung im Quarzit (Boudinage). a) Rechts unten durstige Geologin zum Größenvergleich. b) Struktur ca. fünf Meter hoch, im Vordergrund sind Schuhabdrücke zum Größenvergleich sichtbar.

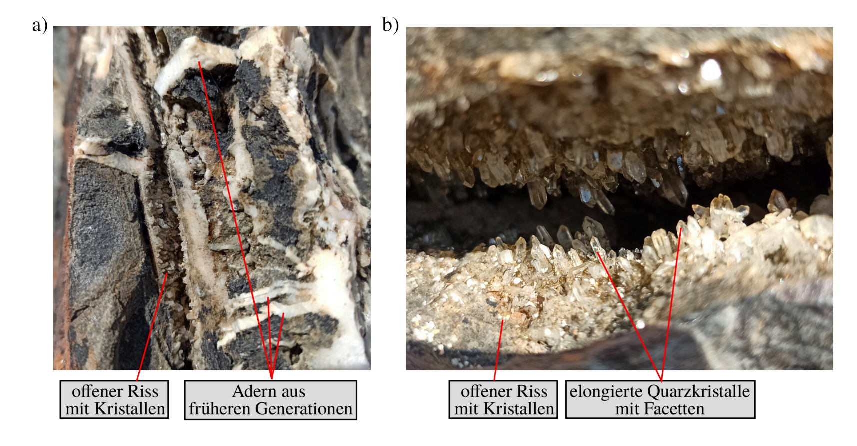


Abbildung A.13: Nicht vollständig zusammengewachsener Riss, in dem Quarzkristalle sichtbar sind. a) zeigt neben dem offenen Riss auch vollständig zusammengewachsene Quarzadern aus früheren Riss-Versiegelungen. b) In der Großaufnahme eines partiell zusammengewachsenen Risses sind einzelne Quarzkristalle mit Kristallfacetten zu sehen. Quarzkristalle sind wenige mm groß.

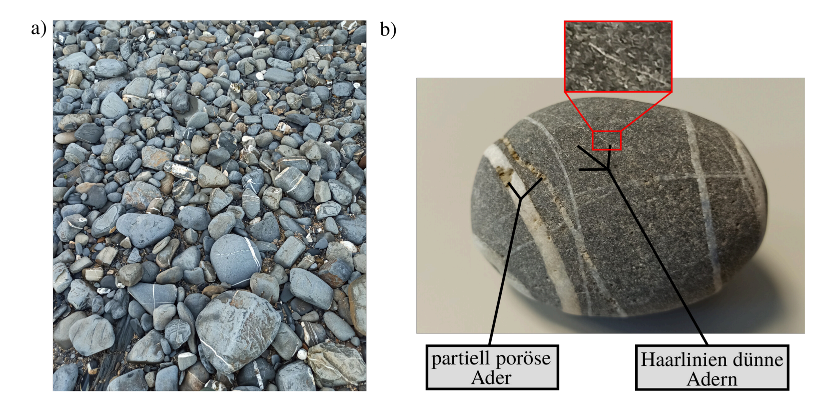


Abbildung A.14: a) Geröll am Strand von Almograve. Der schwärzliche (graphitreiche) Quarzit ist von weißen Quarzadern durchzogen. b) Detailaufnahme eines Steins (ca. 8 x 5,5 cm groß) zeigt sowohl dicke poröse Quarzadern als auch haardünne Mikroadern, deren Entstehung in Kapitel 5 genauer beschrieben ist.

Abbildungsverzeichnis

1.1 Lichtmikroskopische Aufnahme von Quarz- und Kalzitadern. . . 3
2.1 Kosselkristall mit F-, S- und K-Facetten. 9
2.2 Schematische Skizze der drei Rissöffnungsarten. 11
2.3 Mohr-Coulomb Versagenskriterium mit verschiedenen Mohr-Kreisen. 11
2.4 Inter-, transgranularer und gemischter Riss. 13
2.5 Fotos von makroskopischen Mineraladern am Strand von Almograve, Portugal. 15
2.6 Schematische Skizze von verschiedenen Mineraladertypen. . . . 17
2.7 Dünnschliffaufnahmen von unterschiedlichen Kalksteinen mit Kalzitkristallen unter gekreuzten Polfiltern 21
2.8 Sekundärelektronenmikroskopische (SEM) Aufnahme eines experimentell gebrochenen Mudstones und einer Kalzitader. 22
2.9 Dünnschliffaufnahme von dicken und dünnen Mineraladern in einer Quarzmikrostruktur aus der Nähe von Carrapateria (Portugal). 24
2.10 Zeitlicher Verlauf der Auflösung von β-Bernsteinsäure. 36
3.1 Skizze eines zweiphasigen Gebietes mit ϕ_1 und ϕ_2. 44
3.2 Riss mit scharfer und diffuser Grenzfläche mit Skizzen des Grenzflächenprofils. 51
3.3 Plot des anisotropen Risswiderstandes für einen Quarzkristall und resultierende Risspfade mit verschiedenen Anisotropiefaktoren. 55
3.4 2D-Kristallsystem mit oktogonaler Wachstums- und Auflösungsform. 61
3.5 Beschreibung der Anisotropieparameter in einem 2D oktogonalen Kristallsystem. 64

3.6 Gewählte Auflösungs- und Wachstumsform für α-Quarz. 67
3.7 Vektoren der dreidimensionalen Wachstums- und Auflösungsform mit Polarplots. 69
3.8 Strömungsgeschwindigkeit entlang der diffusen Grenzfläche und Verlauf der Mobilität $M^{v}_{sl}(\mathbf{v})$. 71
4.1 Repräsentative Kristallformen von Kalzit die in diesem Kapitel verwendet werden. 74
4.2 Scalenohedrale und rhombohedrale Form in 3D und 2D. 75
4.3 Verteilung der transgranular gebrochenen Kalzitkörner aus einem Laborexperiment. Initialgebiete der 2D- und 3D-Simulationen. 78
4.4 Vergleich der Phasenfeldsimulationen mit Messungen aus natürlichen Kalzitadern in Mikrit. 81
4.5 Die Mikrostruktur der simulierten 2D-Mineraladern für unterschiedliche Aperturen. 82
4.6 Simulationsergebnisse der Versiegelung von Mikrit in 3D. 83
4.7 Zeitliche Entwicklung der 3D-Struktur mit Stromlinien, Entwicklung der Porosität und Ausschnitt der Adermitte. 85
4.8 Initialgebiet und vollständig versiegelte Mineralader mit rein intergranularem und rein transgranularem Bruch. 87
4.9 Morphologiediagramme von Simulationen mit unterschiedlichen Risstypen (ξ=5). 89
4.10 Analyse der Simulationen aus Abb. 4.9 mit verschiedenen Risstypen (ξ=5). 90
4.11 Rein intergranularer und gemischter Risstyp (mit ξ=5) für die 300 D_m Apertur. 91
4.12 Simulationssetup und vollständig gefüllte Mineralader mit 8 D_m Apertur (ξ=5) mit ca. 82% intergranular gebrochenen Körnern. 93
4.13 Morphologiediagramme mit variiertem ξ Verhältnis zwischen inter- und transgranular gebrochenen Körnern. 93
4.14 Anzahl der Kristalle in der Mineralader bezüglich der Mittellinie und Plot des Übergangs ξ's. 94
4.15 Vergleich der scalenohedralen und rhombohedralen Kalzitform. . 95
4.16 Auswertung der Simulationen aus Abb. 4.15. 96

4.17 Rissapertur von 300 D_m mit scalenohedraler Kristallform und 100% intergranularer Rissfläche. 97
4.18 Morphologiediagramm der entstandenen Mikrostrukturen zeigt Einfluss von Fremdmineralen. 98
4.19 Anzahl der Kristalle im Bezug zur Adermitte in den Simulationen. 98
4.20 Simulationsgebiet des Wackestones mit großen und kleinen Körnern. 99
4.21 Vergleich von gleich- und unterschiedlich großen Körnern im Nebengestein 100
4.22 Gemischter Risstyp mit intergranular und transgranular gebrochenen Körnern (ξ=5). 101
4.23 Bildung eines kreuzförmigen Kristalls. 102
4.24 3D-Simulationsgebiet und versiegelte Struktur eines Wackestone mit Zwischenstadien. 103
4.25 Vergleich der Kristallmorphologie der Phasenfeldsimulationen mit natürlichen Mineraladern. 111
5.1 3D Quarzkristall mit 2D-Projektion, Form der kinetischen und kapillaren Anisotropie für Quarz und Kristallwachstum von einem Kreis startend. 115
5.2 Bildung von gezackten Korngrenzen in einem System aus zwei senkrecht orientierten Quarzkörnern. 116
5.3 Bildung von gezackten Korngrenzen in einem System aus zwei vertikal gedrehten Quarzkörnern. 117
5.4 Bildung von gezackten Korngrenzen in einem System aus einem horizontalen und vertikalen Quarzkorn. 118
5.5 Rissausbreitung in polykristalliner Quarzmikrostruktur. 120
5.6 Riss-Versiegelung in polykristalliner Quarzmikrostruktur. 121
5.7 Riss-Versiegelung mit einer Apertur von 6,4 D_m. 122
5.8 Vollständig zusammengewachsene Mineraladern mit Apertur von 0,4 D_m, 1,6 $D_m$und 3,2 D_m. 123
5.9 Gemessene Kristallbreite in den zusammengewachsenen Mineraladern aus Abb. 5.7 und 5.8. 123
5.10 Der Anteil von Fremdmineralen (Albit) wird variiert mit 0%, 25% und 50%. 124
5.11 Auswertung der Simulationen aus Abbildung 5.10. 125

5.12 Vollständig zusammengewachsene Quarzader mit schräger Rissöffnung von 15°, 30° und 45°. 126
5.13 Partiell zusammengewachsener Riss wird mit schrägem konstanten Öffnungsvektor erneut geöffnet. 128
5.14 Partiell versiegelte Quarzader mit variierendem Öffnungsvektor. 129
5.15 Lichtmikroskopische Aufnahmen von natürlichen Mineraladern aus Portugal (nahe Almograve und Carrapateira) im Vergleich zu den numerischen Mikrostrukturen. 133
5.16 Simulationsgebiet der porösen Quarzmikrostruktur mit Modus I Belastung. Die Farben zeigen die Kristallorientierung an und die Poren sind gelb dargestellt. Adaptiert aus [126]. 135
5.17 Bildung von unterschiedlichen Typen von Quarzadern in repräsentativen Ausschnitten 137
5.18 Porositätsentwicklung eines Dreikornsystems mit drei charakteristischen Kornorientierungen. 138
5.19 Auswertung der dünnen und dicken Quarzadern aus Abbildung 5.17 139
5.20 Weitere Mineraladertypen (als in Abb. 5.17), die in den Simulationen mit konstanter Apertur und Versiegelungszeit auftreten. 140
5.21 Gleiche Mineraladertypen bilden sich bei kleinerer Rissöffnung . 141
5.22 Großes Setup der einmal zusammenwachsenden Mineraladern für die probabilistischen Simulationen. 142
5.23 Ergebnisse der probabilistischen Quarzadersimulationen 143
5.24 Zusätzliche probabilistische Mineraladern mit konstanter Versiegelungszeit und Apertur 144
5.25 Poisson Prozess mit vergrößernder Apertur über die Zeit 145
6.1 Oktogonaler Kristall in Flüssigphase mit scharfer und diffuser Grenzfläche. 153
6.2 Auflösung eines 2D-Kristalls mit oktogonaler Wachstums- und Auflösungsform. 154
6.3 Wachstums- und Auflösungsform von Typ B β-Quarz (aus [134] adaptiert). 155

6.4 Anisotrope Oberflächenenergie und kinetischen Mobilität von β-Quarz. 156
6.5 Zeitlicher Verlauf der Auflösung von β-Quarz von der Wachstumsform startend. 157
6.6 a) Die verwendete Wachstums- und Auflösungsform für β-Bernsteinsäure mit den dazugehörigen 3D-Plots der b) Oberflächenenergie und c) kinetischen Mobilität. 158
6.7 Zeitlicher Verlauf der facettierten Auflösung der β-Bernsteinsäure. 159
6.8 Zeitlicher Verlauf der Auflösung eines α-Quarz Einkristalls in einer untersättigten Lösung. 162
6.9 Absolute und relative Auflösungsgeschwindigkeiten der einzelnen Facetten des α-Quarz Einkristalls. 163
6.10 Auflösung eines kugelförmigen α-Quarz Kristalls in einer untersättigten Lösung. 165
6.11 Umströmte ebene Grenzfläche mit zeitlichem Verlauf der diffusen Grenzfläche. 166
6.12 Einflussfaktoren der Auflösungsgeschwindigkeit bei einer ebenen Grenzfläche. 167
6.13 Auflösung eines Quarzkristalls mit und ohne Strömungseinfluss. 169
A.1 2D Oktogonale Auflösungs- und Wachstumsform. 184
A.2 Wachstums- und Auflösungsform von Typ B β-Quarz mit den Vektoren der kapillaren und kinetischen Anisotropie. 185
A.3 Wachstums- und Auflösungsform von β-Bernsteinsäure und Zwischenstadien. 187
A.4 Wachstums- und Auflösungsform von α-Quarz. 187
A.5 Auflösungsgeschwindigkeiten des 3D Quarzkristalls aus Abschnitt 6.2 mit normaler (Δx=1) und feinerer (Δx=0,5) Gitterauflösung. 191
A.6 Auflösungsprozess mit verschiedenen Gitterweiten mit Strömungsgeschwindigkeitskopplung und Verlauf der diffusen Grenzfläche mit und ohne Geschwindigkeitskopplung. . . 191
A.7 Flussdiagramm der probabilistischen Simulationen der Quarzadern. 194
A.8 Schematische Skizze der Entstehung von Schokoladentafelstrukturen. 196

A.9 Boudinage-Strukturen mit horizontalen und vertikalen Quarzadern. 197
A.10 Schokoladentafel-Boudinage 198
A.11 Detaillierte Aufnahme einer Quarzschicht einer Boudinage-Struktur. 198
A.12 Faltung am Strand von Almograve (Portugal). 199
A.13 Nicht vollständig zusammengewachsener Riss mit Quarzkristallen. 199
A.14 Geröll am Strand von Almograve. 200

Tabellenverzeichnis

4.1 Verhältnis der einzelnen Bruchflächentypen entlang der Profilinien in Abb. 4.3a. 80
4.2 Modellierungsparameter in den Strömungssimulationen 80
4.3 Variierter (x) und konstant gehaltener (-) Parameter in den einzelnen Abschnitten in Abschnitt 4.3 86
6.1 Dimensionslose Phasenfeldparameter für die Validierungsbeispiele 152
6.2 Berechnete Oberflächenenergien und gewählte Anisotropiestärkeparameter für Typ B β-Quarz. 156
6.3 Berechneten Oberflächenenergie der einzelnen Facetten mit den dazugehörigen Anisotropiestärkeparameter für β-Bernsteinsäure. 158
6.4 Berechnete Oberflächenenergie der einzelnen Facetten mit den dazugehörigen Anisotropiestärkeparameter für α-Quarz . . 161
A.1 Modellierungsparameter für die Phasenfeldsimulationen in Kapitel 4 181
A.2 Phasenfeldparameter für die Rissausbreitung aus Prajapati et al. [241] 182
A.3 Simulationsparameter für die Kristallwachstumssimulationen . . 183
A.4 Kapillare Anisotropie: Eckvektoren geben die oktogonale 2D-Auflösungsform an. 185
A.5 Kinetische Anisotropie: Normalvektoren der Facetten der oktogonalen 2D-Form aus den Wachstums- und Auflösungsformen. 185
A.6 Eckvektoren der kapillaren Anisotropiefunktion (Auflösungsform) für Typ B β-Quarz. 186
A.7 Kinetische Anisotropie: Normalvektoren der Facetten für Typ B β-Quarz aus den Wachstums- und Auflösungsformen. . . 186

A.8 Eckvektoren der kapillaren Anisotropiefunktion (Auflösungsform) für β-Bernsteinsäure. 186
A.9 Eckvektoren der kapillaren Anisotropiefunktion (Auflösungsform) für α-Quarz. 187
A.10 Modellierungsparameter der α-Quarz Auflösung 188
A.11 Kinetische Anisotropie: Normalvektoren der Facetten für β-Bernsteinsäure aus der Wachstums-, Auflösungs- und Zwischenstadienform 189
A.12 Kinetische Anisotropie: Normalvektoren der Facetten für α-Quarz aus den Wachstums- und Auflösungsformen und zusätzlichen Flächen. 190
A.13 Parameter für die Studien mit Kopplung der Mobilität mit einer Strömung an einer ebenen Grenzfläche. 192

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Formelzeichen

$\mathcal{A}$	Reduziertes Tupel der Anisotropiestärkeparameter	–
$\mathcal{N}$	Tupel der Anisotropievektoren	–
$\mathscr{C}$	Steifigkeitstensor	Pa
Δt	Zeitschrittweite	s
Δx	Gitterweite	m
$\mathbf{v}$	Geschwindigkeitsvektor	m/s
$\hat{\boldsymbol{n}}$	Einheitsnormalvektor der Grenzfläche	–
$\boldsymbol{H}$	Verschiebungsgradient	–
$\boldsymbol{n}_c$	Gedrehter Grenzflächennormalvektor der Rissphase	–
$\boldsymbol{q}$	Grenzflächennormalvektor	1/m
$\boldsymbol{u}$	Verschiebungsfeld	m
$\boldsymbol{x}$	Ortsvektor	m
$\mathscr{F}$	Freie Energie	J
$\mathscr{G}$	Gibbs Energie	J
$\mathfrak{c}$	Konzentration	–
$\mathcal{A}$	Facettenspezifischer Anisotropiestärkeparameter	–
$\mathcal{D}$	Grenzflächendicke	m
S	Sättigungsindex	–

$\boldsymbol{Q}$	Rotationsmatrix	–
a	Beitrag zur Gradientenenergiedichte	J/m^4
E	Elastizitätsmodul	Pa
f	Energiedichte	J/m^3
f_a	Anisotropiefaktor des Risswiderstandes	–
G_c	kritische Energiefreisetzungsrate	Pa m
k_+	Auflösungsratenkonstante für Quarz	1/s
$K_{\mathrm{I,c}}$	Risszähigkeit	$N\ m^{3/2}$
M	Mobilität	$m^4/J/s$
N	Anzahl an Phasen	–
p	Druck	Pa
T	Temperatur	°C bzw. K
V	molares Volumen	m^3/mol
w	Beitrag zur potentiellen Energiedichte	J/m^2
$\boldsymbol{\phi}$	Tupel bestehend aus allen Ordnungsparametern	–
$\boldsymbol{\sigma}$	Cauchy Spannungstensor	Pa
$\boldsymbol{\varepsilon}$	infinitesimaler Dehnungstensor	–
δ_{DBL}	Dicke der Diffusionsgrenzschicht (DBL)	m
η	Vektoren in kapillarer und kinetischer Anisotropie	–
γ	Grenzflächenenergie	J/m^2
ι	Potenz in strömungsabhängiger Mobilität	–
λ	Lamé Koeffizient	Pa
μ	Lamé Koeffizient	Pa
μ_d	Dynamische Viskosität	Pa s
ν	Querkontraktionszahl	–
Ω	Volumen	m^3

ϕ	Ordnungsparameter	–
ρ	Dichte	kg/m^3
ε	Längenskalaparameter	m
ε_c	Längenskalaparameter für Rissausbreitungsmodellierung	m
ς	Verstärkungsfaktor in strömungsabhängiger Mobilität	–
ξ	Wachstumsratenunterschied zwischen TGK und IGK	–

Indizes

$\square^{\text{kap}}$	kapillar
$\square^{\text{kin}}$	kinetisch
$\square_{\text{bulk}}$	auf volumetrische Terme bezogen
$\square_{\text{DBL}}$	Diffusionsgrenzschicht (Diffusion Boundary Layer)
$\square_{\text{el}}$	elastisch
$\square_{\text{h}}$	hydraulisch
$\square_{\text{intf}}$	auf Grenzflächenterme bezogen
$\square_c$	Riss (*crack*)
$\square_l$	Liquid
$\square_q$	Quarz
$\square_s$	Solid
$\square_w$	Wässrige Lösung
$\square_{qw}$	Quarz-Wässrige Lösung
$\square_{sl}$	Solid-Liquid
$\square^{\alpha}, \square_{\alpha}$	auf Phase α bezogen
$\square^{\alpha\beta}, \square_{\alpha\beta}$	auf die Grenzfläche zwischen Phase α und β bezogen

$\square_{\alpha\beta\delta}$	auf den Tripelpunktregion zwischen den Phasen α, β und δ bezogen

Abkürzungen

PACE3D	Parallel Algorithms for Crystal Evolution in 3D
Aufl.	Auflösung
FEM	Finite Elemente Methode
FÄE	Formänderungsenergie
GGW	Gleichgewicht
IGK	Intergranular gebrochene Körner
PBC	Periodic Bond Chain
SEM	Scanning Electron Microscope (Rasterelektronenmikroskop)
SEM-BSE	SEM-Back-Scattered Electrons
SEM-CL	SEM-Cathodoluminescence (Kathodolumineszenz)
SEM-SE	SEM-Secondary Electrons
TGK	Transgranular gebrochene Körner

Literaturverzeichnis

[1] W. H. Newhouse, *Ore Deposits as related to Structural Features*. Princeton University Press, Princeton, 1942.

[2] S. F. Cox, M. A. Etheridge, and V. J. Wall, "The role of fluids in syntectonic mass transport, and the localization of metamorphic vein-type ore deposists," *Ore Geology Reviews*, vol. 2, no. 1-3, pp. 65–86, 1987.

[3] R. A. Nelson, *Geologic analysis of naturally fractured reservoirs*. Gulf Professional Publishing, Boston, 2001.

[4] J. G. Ramsay, "The crack–seal mechanism of rock deformation," *Nature*, vol. 284, no. 5752, pp. 135–139, 1980.

[5] J. G. Ramsay and M. I. Huber, *The Techniques of Modern Structural Geology. Volume 1: Strain Analysis*. Academic Press, London, 1983.

[6] C. W. Passchier and R. A. J. Trouw, *Microtectonics*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.

[7] R. H. Sibson, F. Robert, and K. H. Poulsen, "High-angle reverse faults, fluid-pressure cycling, and mesothermal gold-quartz deposits," *Geology*, vol. 16, no. 6, pp. 551–555, 1988.

[8] C. Alexandrakis, M. Calò, F. Bouchaala, and V. Vavrycuk, "Velocity structure and the role of fluids in the West Bohemia Seismic Zone," *Solid Earth*, vol. 5, no. 2, pp. 863–872, 2014.

[9] A. Almansour, S. E. Laubach, J. E. Bickel, R. A. Schultz *et al.*, "Value-of-Information Analysis of a Fracture Prediction Method," *Society of Petroleum Engineers Reservoir Evaluation & Engineering*, vol. 23, no. 03, pp. 811–823, 2020.

[10] M. H. Anders, S. E. Laubach, and C. H. Scholz, "Microfractures: A review," *Journal of Structural Geology*, vol. 69, pp. 377–394, 2014.

[11] J. E. Olson, S. E. Laubach, and R. H. Lander, "Natural fracture characterization in tight gas sandstones: Integrating mechanics and diagenesis," *AAPG Bulletin*, vol. 93, no. 11, pp. 1535–1549, 2009.

[12] D. D. McNamara, A. Lister, and D. J. Prior, "Calcite sealing in a fractured geothermal reservoir: Insights from combined EBSD and chemistry mapping," *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 323, pp. 38–52, 2016.

[13] C.-H. Chen, C.-S. Chen, and J.-H. Wu, "Fracture toughness analysis on cracked ring disks of anisotropic rock," *Rock Mechanics and Rock Engineering*, vol. 41, no. 4, pp. 539–562, 2008.

[14] S. E. Laubach, R. H. Lander, L. J. Criscenti, L. M. Anovitz, J. L. Urai, R. M. Pollyea, J. N. Hooker, W. Narr, M. A. Evans, S. N. Kerisit *et al.*, "The role of chemistry in fracture pattern development and opportunities to advance interpretations of geological materials," *Reviews of Geophysics*, vol. 57, no. 3, pp. 1065–1111, 2019.

[15] A.-M. Boullier and F. Robert, "Palaeoseismic events recorded in Archaean gold-quartz vein networks, Val d'Or, Abitibi, Quebec, Canada," *Journal of Structural Geology*, vol. 14, no. 2, pp. 161–179, 1992.

[16] D. M. Fisher and S. L. Brantley, "Models of quartz overgrowth and vein formation: deformation and episodic fluid flow in an ancient subduction zone," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 97, no. B13, pp. 20 043–20 061, 1992.

[17] S. F. Cox, “Structural and isotopic constraints on fluid flow regimes and fluid pathways during upper crustal deformation: an example from the Taemas area of the Lachlan Orogen, SE Australia,” *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 112, no. B8, pp. 1–23, 2007.

[18] P. D. Bons, M. A. Elburg, and E. Gomez-Rivas, “A review of the formation of tectonic veins and their microstructures,” *Journal of Structural Geology*, vol. 43, pp. 33–62, 2012.

[19] M. Arndt, S. Virgo, S. F. Cox, and J. L. Urai, “Changes in fluid pathways in a calcite vein mesh (Natih Formation, Oman Mountains): insights from stable isotopes,” *Geofluids*, vol. 14, no. 4, pp. 391–418, 2014.

[20] E. Ukar and S. E. Laubach, “Syn-and postkinematic cement textures in fractured carbonate rocks: Insights from advanced cathodoluminescence imaging,” *Tectonophysics*, vol. 690, pp. 190–205, 2016.

[21] M. K. Tran, H. Shin, Y.-H. Byun, and J.-S. Lee, “Mineral dissolution effects on mechanical strength,” *Engineering Geology*, vol. 125, pp. 26–34, 2012.

[22] S. W. Scott and T. Driesner, “Permeability changes resulting from quartz precipitation and dissolution around upper crustal intrusions,” *Geofluids*, vol. 2018, pp. 1–19, 2018.

[23] K. Pye and D. H. Krinsley, “Formation of secondary porosity in sandstones by quartz framework grain dissolution,” *Nature*, vol. 317, no. 6032, pp. 54–56, 1985.

[24] M.-S. Yim and K. L. Murty, “Materials issues in nuclear-waste management,” *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM)*, vol. 52, no. 9, pp. 26–29, 2000.

[25] F. Nitschke, “Numerical and Experimental Characterization of Dissolution and Precipitation Processes in Deep Geothermal

Reservoirs," Dissertation, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, 2018.

[26] D. W. Durney and J. G. Ramsay, "Incremental strains measured by syntectonic crystal growths," in *Gravity and tectonics*, K. A. De Jong and R. Scholten, Eds. John Wiley and Sons, New York, 1973, pp. 67–96.

[27] C.-F. Tsang, "Coupled hydromechanical-thermochemical processes in rock fractures," *Reviews of Geophysics*, vol. 29, no. 4, pp. 537–551, 1991.

[28] B. Berkowitz, "Characterizing flow and transport in fractured geological media: A review," *Advances in Water Resources*, vol. 25, no. 8-12, pp. 861–884, 2002.

[29] J. Rutqvist, "Fractured rock stress-permeability relationships from in situ data and effects of temperature and chemical-mechanical couplings," *Geofluids*, vol. 15, no. 1-2, pp. 48–66, 2015.

[30] B. Berkowitz, I. Dror, S. K. Hansen, and H. Scher, "Measurements and models of reactive transport in geological media," *Reviews of Geophysics*, vol. 54, no. 4, pp. 930–986, 2016.

[31] J. E. Reber, S. M. Schmalholz, and J.-P. Burg, "Stress orientation and fracturing during three-dimensional buckling: Numerical simulation and application to chocolate-tablet structures in folded turbidites, SW Portugal," *Tectonophysics*, vol. 493, no. 1-2, pp. 187–195, 2010.

[32] G. Zulauf, G. Gutiérrez-Alonso, R. Kraus, R. Petschick, and S. Potel, "Formation of chocolate-tablet boudins in a foreland fold and thrust belt: A case study from the external Variscides (Almograve, Portugal)," *Journal of Structural Geology*, vol. 33, no. 11, pp. 1639–1649, 2011.

[33] R. A. Glen, P. L. Hancock, and A. Whittaker, "Basin inversion by distributed deformation: The southern margin of the Bristol Channel

Basin, England," *Journal of Structural Geology*, vol. 27, no. 12, pp. 2113–2134, 2005.

[34] D. C. P. Peacock and D. J. Sanderson, "Structural analyses and fracture network characterisation: Seven pillars of wisdom," *Earth-Science Reviews*, vol. 184, pp. 13–28, 2018.

[35] L. Spruženiece, M. Späth, J. L. Urai, E. Ukar, M. Selzer, B. Nestler, and A. Schwedt, "Formation of wide-blocky calcite veins by extreme growth competition," *Journal of the Geological Society*, vol. 178, no. 2, pp. 1–17, 2020.

[36] J. L. Urai, P. F. Williams, and H. L. M. Van Roermund, "Kinematics of crystal growth in syntectonic fibrous veins," *Journal of Structural Geology*, vol. 13, no. 7, pp. 823–836, 1991.

[37] R. H. Lander, R. E. Larese, and L. M. Bonnell, "Toward more accurate quartz cement models: The importance of euhedral versus noneuhedral growth rates," *AAPG Bulletin*, vol. 92, no. 11, pp. 1537–1563, 2008.

[38] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo, "Description of input and examples for PHREEQC version 3: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations," US Geological Survey Techniques and Methods, Denver, CO, Tech. Rep. book 6, chap. A 43, 2013.

[39] S. Virgo, S. Abe, and J. L. Urai, "Extension fracture propagation in rocks with veins: Insight into the crack-seal process using Discrete Element Method modeling," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 118, no. 10, pp. 5236–5251, 2013.

[40] S. E. Laubach, P. Eichhubl, C. Hilgers, and R. H. Lander, "Structural diagenesis," *Journal of Structural Geology*, vol. 32, no. 12, pp. 1866–1872, 2010.

[41] J. W. Mullin, *Crystallization*. Butterworth Heinemann, Oxford, 2001.

[42] J. G. Ramsay and M. I. Huber, *The Techniques of Modern Structural Geology. Volume 2: Folds and Fractures*. Academic Press, London, 1987.

[43] R. J. Twiss and E. M. Moores, *Structural Geology*. Freeman, New York, NY, 1992.

[44] D. Gross and T. Seelig, *Bruchmechanik: Mit einer Einführung in die Mikromechanik*. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2016, vol. 6.

[45] A. Krawietz, *Materialtheorie*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986.

[46] M. Silhavy, *Continuum Mechanics*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997.

[47] I.-S. Liu, *Continuum Mechanics*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002.

[48] A. Bertram and R. Glüge, *Solid Mechanics: Theory, Modeling, and Problems*. Springer, Cham, 2016.

[49] P. Hartman and W. G. Perdok, “On the relations between structure and morphology of crystals. I,” *Acta Crystallographica*, vol. 8, no. 1, pp. 49–52, 1955.

[50] P. Hartman and W. G. Perdok, “On the relations between structure and morphology of crystals. II,” *Acta Crystallographica*, vol. 8, no. 9, pp. 521–524, 1955.

[51] P. Hartman and W. G. Perdok, “On the relations between structure and morphology of crystals. III,” *Acta Crystallographica*, vol. 8, no. 9, pp. 525–529, 1955.

[52] A. R. Hurst, “A scale of dissolution for quartz and its implications for diagenetic processes in sandstones,” *Sedimentology*, vol. 28, no. 4, pp. 451–459, 1981.

[53] G. Kirsch, “Die Theorie der Elastizität und die Bedürfnisse der Festigkeitslehre,” *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure*, vol. 42, pp. 797–807, 1898.

[54] C. E. Inglis, “Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners,” *Transactions of the Institute of Naval Architects*, vol. 55, pp. 219–241, 1913.

[55] A. A. Griffith, “The Phenomena of Rupture and Flow in Solids,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 221, no. 582-593, pp. 163–198, 1921.

[56] G. R. Irwin, “Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 24, pp. 361–364, 1957.

[57] M. G. Norton and B. K. Atkinson, “Stress-dependent morphological features on fracture surfaces of quartz and glass,” *Tectonophysics*, vol. 77, no. 3-4, pp. 283–295, 1981.

[58] C. C. Ferguson, G. E. Lloyd, and R. J. Knipe, “Fracture mechanics and deformation processes in natural quartz: A combined Vickers indentation, SEM, and TEM study,” *Canadian Journal of Earth Sciences*, vol. 24, no. 3, pp. 544–555, 1987.

[59] P. L. Hancock, “Brittle Microtectonics: Principles and Practice,” *Journal of Structural Geology*, vol. 7, no. 3-4, pp. 437–457, 1985.

[60] D. D. Pollard and A. Aydin, “Progress in understanding jointing over the past century,” *GSA Bulletin*, vol. 100, no. 8, pp. 1181–1204, 1988.

[61] C. H. Scholz, “Experimental study of the fracturing process in brittle rock,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 73, no. 4, pp. 1447–1454, 1968.

[62] J. P. Henry, J. Paquet, and J. P. Tancrez, “Experimental study of crack propagation in calcite rocks,” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, vol. 14, no. 2, pp. 85–91, 1977.

[63] J. F. Labuz, S. P. Shah, and C. H. Dowding, “Experimental analysis of crack propagation in granite,” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, vol. 22, no. 2, pp. 85–98, 1985.

[64] A. Bobet and H. H. Einstein, “Fracture coalescence in rock-type materials under uniaxial and biaxial compression,” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, vol. 35, no. 7, pp. 863–888, 1998.

[65] R. H. C. Wong, K. T. Chau, C. A. Tang, and P. Lin, “Analysis of crack coalescence in rock-like materials containing three flaws—part I: Experimental approach,” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, vol. 38, no. 7, pp. 909–924, 2001.

[66] M. Sagong and A. Bobet, “Coalescence of multiple flaws in a rock-model material in uniaxial compression,” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, vol. 39, no. 2, pp. 229–241, 2002.

[67] J. F. Labuz and L. Biolzi, “Experiments with rock: Remarks on strength and stability issues,” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, vol. 44, no. 4, pp. 525–537, 2007.

[68] H. Haeri, K. Shahriar, M. F. Marji, and P. Moarefvand, “Experimental and numerical study of crack propagation and coalescence in pre-cracked rock-like disks,” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, vol. 67, pp. 20–28, 2014.

[69] S. F. Cox and M. A. Etheridge, “Crack-seal fibre growth mechanisms and their significance in the development of oriented layer silicate microstructures,” *Tectonophysics*, vol. 92, no. 1-3, pp. 147–170, 1983.

[70] P. F. Williams and J. L. Urai, “Curved vein fibres: An alternative explanation,” *Tectonophysics*, vol. 158, no. 1-4, pp. 311–333, 1989.

[71] G. Xu, “Fluid inclusions in crack-seal veins at Dugald River, Mount Isa Inlier: Implications for palaeostress states and deformation conditions during orogenesis,” *Journal of Structural Geology*, vol. 19, no. 11, pp. 1359–1368, 1997.

[72] F. Renard, M. Andréani, A.-M. Boullier, and P. Labaume, “Crack-seal patterns: Records of uncorrelated stress release variations in crustal rocks,” in *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics: from Minerals to the Lithosphere*, D. Gapais, J. P. Brun, and P. R. Cobbold, Eds. Geological Society of London, London, 2005, vol. 243, no. 1, pp. 67–79.

[73] B. A. van der Pluijm, “An unusual ‘crack-seal’ vein geometry,” *Journal of Structural Geology*, vol. 6, no. 5, pp. 593–597, 1984.

[74] E. C. Beutner and F. A. Diegel, “Determination of fold kinematics from syntectonic fibers in pressure shadows, Martinsburg slate, New Jersey,” *American Journal of Science*, vol. 285, no. 1, pp. 16–50, 1985.

[75] M. A. Ellis, “The determination of progressive deformation histories from antitaxial syntectonic crystal fibres,” *Journal of Structural Geology*, vol. 8, no. 6, pp. 701–709, 1986.

[76] P. Gaviglio, “Crack-seal mechanism in a limestone: A factor of deformation in strike-slip faulting,” *Tectonophysics*, vol. 131, no. 3-4, pp. 247–255, 1986.

[77] P. Labaume, C. Berty, and P. H. Laurent, “Syn-diagenetic evolution of shear structures in superficial nappes: An example from the Northern

Apennines (NW Italy)," *Journal of Structural Geology*, vol. 13, no. 4, pp. 385–398, 1991.

[78] I. Davison, "Fault slip evolution determined from crack-seal veins in pull-aparts and their implications for general slip models," *Journal of Structural Geology*, vol. 17, no. 7, pp. 1025–1034, 1995.

[79] D. M. Fisher, S. L. Brantley, M. Everett, and J. Dzvonik, "Cyclic fluid flow through a regionally extensive fracture network within the Kodiak accretionary prism," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 100, no. B7, pp. 12 881–12 894, 1995.

[80] M. B. Clark, S. L. Brantley, and D. M. Fisher, "Power-law vein-thickness distributions and positive feedback in vein growth," *Geology*, vol. 23, no. 11, pp. 975–978, 1995.

[81] M. Toriumi and E. Hara, "Crack geometries and deformation by the crack-seal mechanism in the Sambagawa metamorphic belt," *Tectonophysics*, vol. 245, no. 3-4, pp. 249–261, 1995.

[82] S. Virgo, S. Abe, and J. L. Urai, "The evolution of crack seal vein and fracture networks in an evolving stress field: Insights from Discrete Element Models of fracture sealing," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 119, no. 12, pp. 8708–8727, 2014.

[83] S. F. Cox, "Coupling between Deformation, Fluid Pressures, and Fluid Flow in Ore-Producing Hydrothermal Systems at Depth in the Crust," in *Economic Geology - One Hundredth Anniversary Volume*, J. W. Hedenquist, J. F. H. Thompson, R. J. Goldfarb, and J. P. Richards, Eds. Society of Economic Geologists, Littleton, Colorado, 01 2005, pp. 39–76.

[84] R. J. Knipe, "The Influence of Fault Zone Processes and Diagenesis on Fluid Flow," in *Diagenesis and Basin Development*, A. D. Horbury and A. G. Robinson, Eds. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, 01 1993, pp. 135–154.

[85] O. Stephanson, L. Jing, and C.-F. Tsang, *Coupled thermo-hydro-mechanical processes of fractured media: Mathematical and experimental studies*. Elsevier, Amsterdam, 1997.

[86] C.-F. Tsang, “Linking thermal, hydrological, and mechanical processes in fractured rocks,” *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 27, no. 1, pp. 359–384, 1999.

[87] Z. G. Philip, J. W. Jennings, J. E. Olson, S. E. Laubach, and J. Holder, “Modeling coupled fracture-matrix fluid flow in geomechanically simulated fracture networks,” *Society of Petroleum Engineers Reservoir Evaluation & Engineering*, vol. 8, no. 04, pp. 300–309, 2005.

[88] B. Dockrill and Z. K. Shipton, “Structural controls on leakage from a natural CO2 geologic storage site: Central Utah, USA,” *Journal of Structural Geology*, vol. 32, no. 11, pp. 1768–1782, 2010.

[89] J. E. Olson, S. E. Laubach, and P. Eichhubl, “Estimating natural fracture producibility in tight gas sandstones: Coupling diagenesis with geomechanical modeling,” *The Leading Edge*, vol. 29, no. 12, pp. 1494–1499, 2010.

[90] R. H. Lander and S. E. Laubach, “Insights into rates of fracture growth and sealing from a model for quartz cementation in fractured sandstones,” *GSA Bulletin*, vol. 127, no. 3-4, pp. 516–538, 2015.

[91] S. Micklethwaite and S. F. Cox, “Progressive fault triggering and fluid flow in aftershock domains: Examples from mineralized Archaean fault systems,” *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 250, no. 1-2, pp. 318–330, 2006.

[92] J. M. Davison, P. van den Bogert, P. Schutjens, J. Ita, and P. Fokker, “Geomechanical Technology for Seal Integrity Analysis: The Three-Step Approach,” presented at the IPTC International Petroleum Technology Conference, Beijing, China, Mar. 2013.

[93] S. Taber, “The origin of veinlets in the Silurian and Devonian strata of central New York,” *The Journal of Geology*, vol. 26, no. 1, pp. 56–73, 1918.

[94] O. Mügge, “Über die Entstehung faseriger Minerale und ihrer Aggregationsformen,” *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie A*, vol. 58, pp. 9–18, 1928.

[95] O. Schmidegg, “Über geregelte wachstumsgefüge,” *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, vol. 78, pp. 1–52, 1928.

[96] R. Caputo and P. L. Hancock, “Crack-jump mechanism of microvein formation and its implications for stress cyclicity during extension fracturing,” *Journal of Geodynamics*, vol. 27, no. 1, pp. 45–60, 1998.

[97] M. Holland and J. L. Urai, “Evolution of anastomosing crack–seal vein networks in limestones: Insight from an exhumed high-pressure cell, Jabal Shams, Oman Mountains,” *Journal of Structural Geology*, vol. 32, no. 9, pp. 1279–1290, 2010.

[98] S. Becker, C. Hilgers, P. A. Kukla, and J. L. Urai, “Crack-seal microstructure evolution in bi-mineralic quartz–chlorite veins in shales and siltstones from the RWTH-1 well, Aachen, Germany,” *Journal of Structural Geology*, vol. 33, no. 4, pp. 676–689, 2011.

[99] C. Hilgers, D. Koehn, P. D. Bons, and J. L. Urai, “Development of crystal morphology during unitaxial growth in a progressively widening vein: II. Numerical simulations of the evolution of antitaxial fibrous veins,” *Journal of Structural Geology*, vol. 23, no. 6-7, pp. 873–885, 2001.

[100] S. Nollet, J. L. Urai, P. D. Bons, and C. Hilgers, “Numerical simulations of polycrystal growth in veins,” *Journal of Structural Geology*, vol. 27, no. 2, pp. 217–230, 2005.

[101] K. Ankit, B. Nestler, M. Selzer, and M. Reichardt, “Phase-field study of grain boundary tracking behavior in crack-seal microstructures,”

Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 166, no. 6, pp. 1709–1723, 2013.

[102] K. Ankit, M. Selzer, C. Hilgers, and B. Nestler, “Phase-field modeling of fracture cementation processes in 3-D,” *Journal of Petroleum Science Research*, vol. 4, pp. 79–96, 2015.

[103] C. Hilgers and J. L. Urai, “Microstructural observations on natural syntectonic fibrous veins: Implications for the growth process,” *Tectonophysics*, vol. 352, no. 3-4, pp. 257–274, 2002.

[104] S. L. Philipp, “Geometry and formation of gypsum veins in mudstones at Watchet, Somerset, SW England,” *Geological Magazine*, vol. 145, no. 6, pp. 831–844, 2008.

[105] P. R. Cobbold, A. Zanella, N. Rodrigues, and H. Løseth, “Bedding-parallel fibrous veins (beef and cone-in-cone): Worldwide occurrence and possible significance in terms of fluid overpressure, hydrocarbon generation and mineralization,” *Marine and Petroleum Geology*, vol. 43, pp. 1–20, 2013.

[106] C. Leitner, G. Friedl, S. Baumann, and A. Bieniok, “Excavation and humidity induced extension veins of mudrock clasts in a ductile rock salt matrix, filled with secondary halite deposits (Northern Calcareous Alps, Austria, Bavaria),” *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, vol. 165, pp. 77–90, 2014.

[107] Q. Meng, J. N. Hooker, and J. Cartwright, “Progressive accretion of antitaxial crystal fibres: Implications for the kinematics and dynamics of vein dilation,” *Journal of Structural Geology*, vol. 126, pp. 25–36, 2019.

[108] N. Prajapati, M. Selzer, B. Nestler, B. Busch, and C. Hilgers, “Modeling fracture cementation processes in calcite limestone: A phase-field study,” *Geothermal Energy*, vol. 6, no. 1, pp. 1–15, 2018.

[109] V. Goldschmidt, *Atlas der Kristallformen*. C. Winter, Heidelberg, 1913, vol. 2.

[110] V. Goldschmidt, *Atlas der Kristallformen*. C. Winter, Heidelberg, 1922, vol. 7.

[111] A. J. Gratz, P. E. Hillner, and P. K. Hansma, "Step dynamics and spiral growth on calcite," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 57, no. 2, pp. 491–495, 1993.

[112] Y.-P. Lin and P. C. Singer, "Effects of seed material and solution composition on calcite precipitation," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 69, no. 18, pp. 4495–4504, 2005.

[113] G. Nehrke, G.-J. Reichart, P. Van Cappellen, C. Meile, and J. Bijma, "Dependence of calcite growth rate and Sr partitioning on solution stoichiometry: Non-Kossel crystal growth," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, no. 9, pp. 2240–2249, 2007.

[114] B. Cao, A. G. Stack, C. I. Steefel, D. J. DePaolo, L. N. Lammers, and Y. Hu, "Investigating calcite growth rates using a quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D)," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 222, pp. 269–283, 2018.

[115] L. A. Thomas, N. Wooster, and W. A. Wooster, "The hydrothermal synthesis of quartz," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 5, pp. 341–345, 1949.

[116] C. B. Cecil and M. T. Heald, "Experimental investigation of the effects of grain coatings on quartz growth," *Journal of Sedimentary Research*, vol. 41, no. 2, pp. 582–584, 06 1971.

[117] A. Okamoto, H. Saishu, N. Hirano, and N. Tsuchiya, "Mineralogical and textural variation of silica minerals in hydrothermal flow-through experiments: Implications for quartz vein formation," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, no. 13, pp. 3692–3706, 2010.

[118] A. Okamoto and K. Sekine, “Textures of syntaxial quartz veins synthesized by hydrothermal experiments,” *Journal of Structural Geology*, vol. 33, no. 12, pp. 1764–1775, 2011.

[119] B. Busch, A. Okamoto, K. Garbev, and C. Hilgers, “Experimental fracture sealing in reservoir sandstones and its relation to rock texture,” *Journal of Structural Geology*, vol. 153, pp. 104 447(1–15), 2021.

[120] R. J. Dunham, “Classification of carbonate rocks according to depositional textures,” in *Classification of Carbonate Rocks - A Symposium*, W. E. Ham, Ed. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, 01 1962, pp. 108–121.

[121] M. Späth, L. Spruženiece, J. L. Urai, M. Selzer, M. Arndt, and B. Nestler, “Kinematics of Crystal Growth in Single-Seal Syntaxial Veins in Limestone-A Phase-Field Study,” *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 126, no. 10, pp. e2021JB022 106(1–23), 2021.

[122] M. Arndt, “On microstructures, fluid pathways and sealing of fractures in exhumed carbonate reservoir outcrop analogues in the Oman Mountains,” Dissertation, RWTH Aachen, Aachen, 2016.

[123] I. Aubert, P. Léonide, J. Lamarche, and R. Salardon, “Diagenetic evolution of fault zones in Urgonian microporous carbonates, impact on reservoir properties (Provence–southeast France),” *Solid Earth*, vol. 11, no. 4, pp. 1163–1186, 2020.

[124] L. Spruženiece, M. Späth, J. L. Urai, E. Ukar, M. Selzer, and B. Nestler, “Wide-blocky veins explained by dependency of crystal growth rate on fracture surface type: Insights from phase-field modeling,” *Geology*, vol. 49, no. 6, pp. 641–646, 2021.

[125] P. D. Bons, “Development of crystal morphology during unitaxial growth in a progressively widening vein: I. The numerical model,” *Journal of Structural Geology*, vol. 23, no. 6-7, pp. 865–872, 2001.

[126] M. Späth, J. L. Urai, and B. Nestler, “Incomplete crack sealing causes localization of fracturing in hydrothermal quartz veins,” *Geophysical Research Letters*, vol. 49, no. 15, pp. e2022GL098 643(1–10), 2022.

[127] E. Simone, “Crystal engineering approaches for the food industry,” in *Physics in Food Manufacturing*, ser. 2053-2563, M. J Povey, M. J. Holmes, S. Rafiq, E. Simone, M. Rappolt, and M. Francis, Eds. IOP Publishing, Bristol, UK, 2020, pp. 7–1 to 7–27.

[128] L. J. Edwards, “The dissolution and diffusion of aspirin in aqueous media,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 47, pp. 1191–1210, 1951.

[129] A. Dokoumetzidis and P. Macheras, “A Century of Dissolution Research: From Noyes and Whitney to the Biopharmaceutics Classification System,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 321, no. 1-2, pp. 1–11, 2006.

[130] K. G. Oonohoe, T. Turner, and K. A. Jackson, “Etching Processes in Semiconductor Manufacturing,” in *Handbook of Semiconductor Technology*, K. A. Jackson and W. Schröter, Eds. Wiley-VCH, Weinheim, 2000, ch. 6, pp. 291–339.

[131] M. R. Singh, N. Nere, H.-H. Tung, S. Mukherjee, S. Bordawekar, and D. Ramkrishna, “Measurement of polar plots of crystal dissolution rates using hot-stage microscopy. Some further insights into dissolution morphologies,” *Crystal Growth & Design*, vol. 14, no. 11, pp. 5647–5661, 2014.

[132] R. Lacmann, W. Franke, and R. Heimann, “The dissolution forms of single crystal spheres: I. Theory for the molecular-kinetics interpretation,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 26, no. 1, pp. 107–116, 1974.

[133] M. Moore, “On the shapes of dissolved crystals,” *Mineralogical Magazine*, vol. 50, no. 356, pp. 331–332, 1986.

[134] R. Heimann, “Dissolution forms of single crystal spheres of quartz in acid alkali fluoride melts,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 18, no. 1, pp. 61–69, 1973.

[135] J. W. Gibbs, *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*. Longmans, Green and Company, London, 1906, vol. 1.

[136] M. A. Lovette, A. R. Browning, D. W. Griffin, J. P. Sizemore, R. C. Snyder, and M. F. Doherty, “Crystal shape engineering,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 24, pp. 9812–9833, 2008.

[137] R. C. Snyder and M. F. Doherty, “Faceted crystal shape evolution during dissolution or growth,” *AIChE journal*, vol. 53, no. 5, pp. 1337–1348, 2007.

[138] J. W. Morse, R. S. Arvidson, and A. Lüttge, “Calcium carbonate formation and dissolution,” *Chemical reviews*, vol. 107, no. 2, pp. 342–381, 2007.

[139] K. Yuan, V. Starchenko, S. S. Lee, V. De Andrade, D. Gursoy, N. C. Sturchio, and P. Fenter, “Mapping three-dimensional dissolution rates of calcite microcrystals: Effects of surface curvature and dissolved metal ions,” *ACS Earth and Space Chemistry*, vol. 3, no. 5, pp. 833–843, 2019.

[140] J. D. Rimstidt, “Diffusion control of quartz and forsterite dissolution rates,” *Applied Geochemistry*, vol. 61, pp. 99–108, 2015.

[141] G. D. Guthrie Jr and P. J. Heaney, “Mineralogical characteristics of silica polymorphs in relation to their biological activities,” *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, pp. 5–8, 1995.

[142] “Minerals.net - polymorphs of quartz,” https://www.minerals.net/quartz_polymorphs.aspx, Zugriff am 2022-03-15.

[143] J. D. Rimstidt and H. L. Barnes, “The kinetics of silica-water reactions,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 44, no. 11, pp. 1683–1699, 1980.

[144] M. Castagliola, C. R. Tellier, and J. L. Vaterkowski, “Topography of Etched Rhombohedral Faces of Quartz Crystals: Evidence for Orientation Effects,” *Journal of Materials Science*, vol. 21, no. 10, pp. 3551–3560, 1986.

[145] M. J. Liepmann, “Chemical durability of crystalline and vitreous oxides in alkaline solutions,” Ph.D. dissertation, California Univ., Los Angeles (USA), 1986.

[146] A. E. Blum, R. A. Yund, and A. C. Lasaga, “The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 283–297, 1990.

[147] P. M. Dove and D. A. Crerar, “Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 54, no. 4, pp. 955–969, 1990.

[148] P. V. Brady and J. V. Walther, “Kinetics of quartz dissolution at low temperatures,” *Chemical Geology*, vol. 82, pp. 253–264, 1990.

[149] A. J. Gratz, P. Bird, and G. B. Quiro, “Dissolution of quartz in aqueous basic solution, 106–236°C: Surface kinetics of “perfect” crystallographic faces,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 54, no. 11, pp. 2911–2922, 1990.

[150] J. W. Tester, W. G. Worley, B. A. Robinson, C. O. Grigsby, and J. L. Feerer, “Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, no. 11, pp. 2407–2420, 1994.

[151] A. J. Gratz, S. Manne, and P. K. Hansma, “Atomic force microscopy of atomic-scale ledges and etch pits formed during dissolution of quartz,” *Science*, vol. 251, no. 4999, pp. 1343–1346, 1991.

[152] A. J. Gratz and P. Bird, “Quartz dissolution: Negative crystal experiments and a rate law,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 57, no. 5, pp. 965–976, 1993.

[153] A. J. Gratz and P. Bird, “Quartz dissolution: Theory of rough and smooth surfaces,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 57, no. 5, pp. 977–989, 1993.

[154] W. G. Worley, J. W. Tester, and C. O. Grigsby, “Quartz dissolution kinetics from 100–200°C as a function of pH and ionic strength,” *AIChE Journal (American Institute of Chemical Engineers)*, vol. 42, no. 12, pp. 3442–3457, 1996.

[155] P. M. Dove and C. J. Nix, “The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 61, no. 16, pp. 3329–3340, 1997.

[156] F. Jendoubi, A. Mgaidi, and M. E. Maaoui, “The dissolution kinetics of sand as function of particle size,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 76, no. 2, pp. 233–238, 1998.

[157] J.-M. Gautier, “An experimental study of quartz precipitation and dissolution rates at 200°C,” presented at the Goldschmidt Conference Toulouse, 1998, pp. 509–510.

[158] P. M. Dove, N. Han, and J. J. De Yoreo, “Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, no. 43, pp. 15 357–15 362, 2005.

[159] G. T. Ostapenko and B. M. Mitsyuk, “Asymmetry of growth and dissolution on basal, minor rhombohedral and prism faces of quartz,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 294, no. 2, pp. 330–338, 2006.

[160] R. C. Snyder, S. Veesler, and M. F. Doherty, “The evolution of crystal shape during dissolution: predictions and experiments,” *Crystal Growth and Design*, vol. 8, no. 4, pp. 1100–1101, 2008.

[161] “The Quartz Page - Overview of Silica Polymorphs,” http://www.quartzpage.de/gen_mod.html, Zugriff am 2022-03-15.

[162] J. Bisschop and A. Kurlov, “A flow-through method for measuring the dissolution rate of alite and Portland cement clinker,” *Cement and Concrete Research*, vol. 51, pp. 47–56, 2013.

[163] J. Colombani, “Measurement of the pure dissolution rate constant of a mineral in water,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 72, no. 23, pp. 5634–5640, 2008.

[164] B. N. Opdyke, G. Gust, and J. R. Ledwell, “Mass transfer from smooth alabaster surfaces in turbulent flows,” *Geophysical Research Letters*, vol. 14, no. 11, pp. 1131–1134, 1987.

[165] J. S. Herman and W. B. White, “Dissolution kinetics of dolomite: effects of lithology and fluid flow velocity,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 49, no. 10, pp. 2017–2026, 1985.

[166] Z. Liu and W. Dreybrod, “Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in $H_2O \cdot CO_2$ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $H_2O + CO_2 \longrightarrow H^+ + HCO_3{}^-$,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 61, no. 14, pp. 2879–2889, 1997.

[167] F. Jousse, T. Jongen, and W. Agterof, “A method to dynamically estimate the diffusion boundary layer from local velocity conditions in laminar flows,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, no. 8, pp. 1563–1571, 2005.

[168] H. Schlichting and K. Gersten, *Grenzschicht-Theorie*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.

[169] C. Hilgers, K. Dilg-Gruschinski, and J. L. Urai, “Microstructural evolution of syntaxial veins formed by advective flow,” *Geology*, vol. 32, no. 3, pp. 261–264, 2004.

[170] W.-A. Kahl, T. Yuan, T. Bollermann, W. Bach, and C. Fischer, “Crystal surface reactivity analysis using a combined approach of X-ray micro-computed tomography and vertical scanning interferometry,” *American Journal of Science*, vol. 320, no. 1, pp. 27–52, 2020.

[171] A. Paluszny, R. N. Thomas, M. C. Saceanu, and R. W. Zimmerman, “Hydro-mechanical interaction effects and channelling in three-dimensional fracture networks undergoing growth and nucleation,” *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, vol. 12, no. 4, pp. 707–719, 2020.

[172] A. C. Lasaga and A. Lüttge, “A model for crystal dissolution,” *European Journal of Mineralogy*, vol. 15, no. 4, pp. 603–615, 2003.

[173] A. Lüttge, R. S. Arvidson, and C. Fischer, “A stochastic treatment of crystal dissolution kinetics,” *Elements*, vol. 9, no. 3, pp. 183–188, 2013.

[174] S. Nangia and B. J. Garrison, “Advanced Monte Carlo approach to study evolution of quartz surface during the dissolution process,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 27, pp. 9538–9546, 2009.

[175] I. Kurganskaya and A. Luttge, “Kinetic Monte Carlo approach to study carbonate dissolution,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 12, pp. 6482–6492, 2016.

[176] J. S. Langer, “Instabilities and pattern formation in crystal growth,” *Reviews of modern physics*, vol. 52, no. 1, pp. 1–30, 1980.

[177] J. S. Langer, “Models of pattern formation in first-order phase transitions,” in *Directions in Condensed Matter Physics: Memorial Volume in Honor of Shang-Keng Ma*, G. Grinstein and G. Mazenko, Eds. World Scientific Publishing, Singapore, 1986, pp. 165–186.

[178] G. J. Fix, “Phase field methods for free boundary problems,” Carnegie Mellon University, Pittsburgh, 1982.

[179] W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann, and A. Karma, “Phase-field simulation of solidification,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 32, no. 1, pp. 163–194, 2002.

[180] N. Moelans, B. Blanpain, and P. Wollants, “An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution,” *Calphad*, vol. 32, no. 2, pp. 268–294, 2008.

[181] J. Hötzer, M. Kellner, P. Steinmetz, and B. Nestler, “Applications of the Phase-Field Method for the Solidification of Microstructures in Multi-Component Systems,” *Journal of the Indian Institute of Science*, vol. 96, pp. 235–256, 2016.

[182] J. A. D. Dickson, “Crystal growth diagrams as an aid to interpreting the fabrics of calcite aggregates,” *Journal of Sedimentary Research*, vol. 63, no. 1, pp. 1–17, 1993.

[183] D. Koehn, C. Hilgers, P. D. Bons, and C. W. Passchier, “Numerical simulation of fibre growth in antitaxial strain fringes,” *Journal of Structural Geology*, vol. 22, no. 9, pp. 1311–1324, 2000.

[184] J. Zhang and J. B. Adams, “FACET: a novel model of simulation and visualization of polycrystalline thin film growth,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 10, no. 4, pp. 381–401, 2002.

[185] J. F. W. Gale, R. H. Lander, R. M. Reed, and S. E. Laubach, “Modeling fracture porosity evolution in dolostone,” *Journal of Structural Geology*, vol. 32, no. 9, pp. 1201–1211, 2010.

[186] J. Hubert, H. Emmerich, and J. L. Urai, “Modelling the evolution of vein microstructure with phase-field techniques–A first look,” *Journal of Metamorphic Geology*, vol. 27, no. 7, pp. 523–530, 2009.

[187] K. Ankit, J. L. Urai, and B. Nestler, “Microstructural evolution in bitaxial crack-seal veins: A phase-field study,” *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 120, no. 5, pp. 3096–3118, 2015.

[188] F. Wendler, A. Okamoto, and P. Blum, “Phase-field modeling of epitaxial growth of polycrystalline quartz veins in hydrothermal experiments,” *Geofluids*, vol. 16, no. 2, pp. 211–230, 2016.

[189] N. Prajapati, M. Selzer, and B. Nestler, “Computational modeling of calcite cementation in saline limestone aquifers: A phase-field study,” *Geothermal Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 1–18, 2017.

[190] N. Prajapati, A. Abad Gonzalez, M. Selzer, B. Nestler, B. Busch, and C. Hilgers, “Quartz Cementation in Polycrystalline Sandstone: Insights From Phase-Field Simulations,” *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 125, no. 2, pp. e2019JB019 137(1–23), 2020.

[191] B. Nestler, H. Garcke, and B. Stinner, “Multicomponent alloy solidification: phase-field modeling and simulations,” *Physical Review E*, vol. 71, no. 4, pp. 041 609(1–6), 2005.

[192] I. Steinbach, “Phase-field models in materials science,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 17, no. 7, pp. 073 001(1–31), 2009.

[193] A. G. Stack, P. Raiteri, and J. D. Gale, “Accurate rates of the complex mechanisms for growth and dissolution of minerals using a combination of rare-event theories,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 1, pp. 11–14, 2012.

[194] L. Zhang and A. Lüttge, “Morphological evolution of dissolving feldspar particles with anisotropic surface kinetics and implications for dissolution rate normalization and grain size dependence: A kinetic modeling study,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 73, no. 22, pp. 6757–6770, 2009.

[195] S. Osher and J. A. Sethian, “Fronts propagating with curvature-dependent speed: Algorithms based on Hamilton-Jacobi formulations,” *Journal of Computational Physics*, vol. 79, no. 1, pp. 12–49, 1988.

[196] T. L. van Noorden, “Crystal precipitation and dissolution in a porous medium: Effective equations and numerical experiments,” *Multiscale Modeling & Simulation*, vol. 7, no. 3, pp. 1220–1236, 2009.

[197] N. Ray, J. Oberlander, and P. Frolkovic, “Numerical investigation of a fully coupled micro-macro model for mineral dissolution and precipitation,” *Computational Geosciences*, vol. 23, no. 5, pp. 1173–1192, 2019.

[198] R. C. Snyder, S. Studener, and M. F. Doherty, “Manipulation of crystal shape by cycles of growth and dissolution,” *AIChE journal (American Institute of Chemical Engineers)*, vol. 53, no. 6, pp. 1510–1517, 2007.

[199] S. Molins, C. Soulaine, N. I. Prasianakis, A. Abbasi, P. Poncet, A. J. C. Ladd, V. Starchenko, S. Roman, D. Trebotich, H. A. Tchelepi *et al.*, “Simulation of mineral dissolution at the pore scale with evolving fluid-solid interfaces: Review of approaches and benchmark problem set,” *Computational Geosciences*, vol. 25, pp. 1285–1318, 2020.

[200] Z. Xu and P. Meakin, “Phase-field modeling of solute precipitation and dissolution,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 1, pp. 014 705(1–8), 2008.

[201] C. Bringedal, L. von Wolff, and I. S. Pop, “Phase field modeling of precipitation and dissolution processes in porous media: Upscaling and numerical experiments,” *Multiscale Modeling & Simulation*, vol. 18, no. 2, pp. 1076–1112, 2020.

[202] Z. Xu, H. Huang, X. Li, and P. Meakin, “Phase field and level set methods for modeling solute precipitation and/or dissolution,” *Computer Physics Communications*, vol. 183, no. 1, pp. 15–19, 2012.

[203] X. Zhang and R. G. Jeffrey, “Role of overpressurized fluid and fluid-driven fractures in forming fracture networks,” *Journal of geochemical exploration*, vol. 144, pp. 194–207, 2014.

[204] K. Wu and J. E. Olson, “A simplified three-dimensional displacement discontinuity method for multiple fracture simulations,” *International Journal of Fracture*, vol. 193, no. 2, pp. 191–204, 2015.

[205] M. W. McClure, M. Babazadeh, S. Shiozawa, and J. Huang, “Fully coupled hydromechanical simulation of hydraulic fracturing in 3D discrete-fracture networks,” *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 21, no. 04, pp. 1302–1320, 2016.

[206] Y. D. Ha and F. Bobaru, “Studies of dynamic crack propagation and crack branching with peridynamics,” *International Journal of Fracture*, vol. 162, no. 1, pp. 229–244, 2010.

[207] H. Ouchi, A. Katiyar, J. York, J. T. Foster, and M. M. Sharma, “A fully coupled porous flow and geomechanics model for fluid driven cracks: A peridynamics approach,” *Computational Mechanics*, vol. 55, no. 3, pp. 561–576, 2015.

[208] T.-P. Fries and T. Belytschko, “The extended/generalized finite element method: an overview of the method and its applications,” *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 84, no. 3, pp. 253–304, 2010.

[209] X. Wang, F. Shi, C. Liu, D. Lu, H. Liu, and H. Wu, “Extended finite element simulation of fracture network propagation in formation containing frictional and cemented natural fractures,” *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 50, pp. 309–324, 2018.

[210] S. Virgo, S. Abe, and J. L. Urai, “The influence of loading conditions on fracture initiation, propagation, and interaction in rocks with veins: Results from a comparative Discrete Element Method study,” *Journal*

of Geophysical Research: Solid Earth, vol. 121, no. 3, pp. 1730–1738, 2016.

[211] M. Mohammadnejad, H. Liu, A. Chan, S. Dehkhoda, and D. Fukuda, “An overview on advances in computational fracture mechanics of rock,” *Geosystem Engineering*, vol. 24, no. 4, pp. 206–229, 2021.

[212] G. A. Francfort and J.-J. Marigo, “Revisiting brittle fracture as an energy minimization problem,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 46, no. 8, pp. 1319–1342, 1998.

[213] B. Bourdin, G. A. Francfort, and J.-J. Marigo, “The variational approach to fracture,” *Journal of Elasticity*, vol. 91, no. 1, pp. 5–148, 2008.

[214] C. Miehe, M. Hofacker, and F. Welschinger, “A phase field model for rate-independent crack propagation: Robust algorithmic implementation based on operator splits,” *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 199, no. 45-48, pp. 2765–2778, 2010.

[215] C. Miehe, F. Welschinger, and M. Hofacker, “Thermodynamically consistent phase-field models of fracture: Variational principles and multi-field FE implementations,” *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 83, no. 10, pp. 1273–1311, 2010.

[216] M. J. Borden, C. V. Verhoosel, M. A. Scott, T. J. R. Hughes, and C. M. Landis, “A phase-field description of dynamic brittle fracture,” *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 217, pp. 77–95, 2012.

[217] C. Hesch and K. Weinberg, “Thermodynamically consistent algorithms for a finite-deformation phase-field approach to fracture,” *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 99, no. 12, pp. 906–924, 2014.

[218] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, “On the theory of superconductivity,” *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki (Journal of Experimental and Theoretical Physics)*, vol. 20, pp. 1064–1082, 1950.

[219] D. Schneider, “Phasenfeldmodellierung mechanisch getriebener Grenzflächenbewegungen in mehrphasigen Systemen,” Dissertation, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, 2016.

[220] R. Spatschek, C. Müller-Gugenberger, E. Brener, and B. Nestler, “Phase field modeling of fracture and stress-induced phase transitions,” *Physical Review E*, vol. 75, no. 6, pp. 066 111(1–14), 2007.

[221] B. Nestler, D. Schneider, E. Schoof, Y. Huang, and M. Selzer, “Modeling of crack propagation on a mesoscopic length scale,” *GAMM-Mitteilungen*, vol. 39, no. 1, pp. 78–91, 2016.

[222] A. Abdollahi and I. Arias, “Numerical simulation of intergranular and transgranular crack propagation in ferroelectric polycrystals,” *International Journal of Fracture*, vol. 174, no. 1, pp. 3–15, 2012.

[223] D. Schneider, E. Schoof, Y. Huang, M. Selzer, and B. Nestler, “Phase-field modeling of crack propagation in multiphase systems,” *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 312, pp. 186–195, 2016.

[224] B. Li, C. Peco, D. Millán, I. Arias, and M. Arroyo, “Phase-field modeling and simulation of fracture in brittle materials with strongly anisotropic surface energy,” *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 102, no. 3-4, pp. 711–727, 2015.

[225] S. Teichtmeister, D. Kienle, F. Aldakheel, and M.-A. Keip, “Phase field modeling of fracture in anisotropic brittle solids,” *International Journal of Non-Linear Mechanics*, vol. 97, pp. 1–21, 2017.

[226] T.-T. Nguyen, J. Réthoré, J. Yvonnet, and M.-C. Baietto, “Multi-phase-field modeling of anisotropic crack propagation for

polycrystalline materials," *Computational Mechanics*, vol. 60, no. 2, pp. 289–314, 2017.

[227] J. D. Clayton and J. Knap, "Phase field modeling of directional fracture in anisotropic polycrystals," *Computational Materials Science*, vol. 98, pp. 158–169, 2015.

[228] A. Mikelić, M. F. Wheeler, and T. Wick, "Phase-field modeling of a fluid-driven fracture in a poroelastic medium," *Computational Geosciences*, vol. 19, no. 6, pp. 1171–1195, 2015.

[229] Z. A. Wilson and C. M. Landis, "Phase-field modeling of hydraulic fracture," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 96, pp. 264–290, 2016.

[230] Y. Heider and B. Markert, "A phase-field modeling approach of hydraulic fracture in saturated porous media," *Mechanics Research Communications*, vol. 80, pp. 38–46, 2017.

[231] C. Chukwudozie, B. Bourdin, and K. Yoshioka, "A variational phase-field model for hydraulic fracturing in porous media," *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 347, pp. 957–982, 2019.

[232] K. H. Pham, K. Ravi-Chandar, and C. M. Landis, "Experimental validation of a phase-field model for fracture," *International Journal of Fracture*, vol. 205, no. 1, pp. 83–101, 2017.

[233] E. Tanné, T. Li, B. Bourdin, J.-J. Marigo, and C. Maurini, "Crack nucleation in variational phase-field models of brittle fracture," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 110, pp. 80–99, 2018.

[234] J.-Y. Wu and V. P. Nguyen, "A length scale insensitive phase-field damage model for brittle fracture," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 119, pp. 20–42, 2018.

[235] J. D. van der Waals, “Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 13, no. 1, pp. 657–725, 1894.

[236] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, “Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, no. 2, pp. 258–267, 1958.

[237] S. M. Allen and J. W. Cahn, “A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening,” *Acta Metallurgica*, vol. 27, no. 6, pp. 1085–1095, 1979.

[238] E. Schoof, “Chemomechanische Modellierung der Wärmebehandlung von Stählen mit der Phasenfeldmethode,” Dissertation, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, 2021.

[239] O. Tschukin, A. Silberzahn, M. Selzer, P. G. K. Amos, D. Schneider, and B. Nestler, “Concepts of modeling surface energy anisotropy in phase-field approaches,” *Geothermal Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 1–21, 2017.

[240] J. Hötzer, A. Reiter, H. Hierl, P. Steinmetz, M. Selzer, and B. Nestler, “The parallel multi-physics phase-field framework Pace3D,” *Journal of Computational Science*, vol. 26, pp. 1–12, 2018.

[241] N. Prajapati, C. Herrmann, M. Späth, D. Schneider, M. Selzer, and B. Nestler, “Brittle anisotropic fracture propagation in quartz sandstone: Insights from phase-field simulations,” *Computational Geosciences*, vol. 24, no. 3, pp. 1361–1376, 2020.

[242] D. Schneider, F. Schwab, E. Schoof, A. Reiter, C. Herrmann, M. Selzer, T. Böhlke, and B. Nestler, “On the stress calculation within phase-field approaches: A model for finite deformations,” *Computational Mechanics*, vol. 60, no. 2, pp. 203–217, 2017.

[243] M. Späth, C. Herrmann, N. Prajapati, D. Schneider, F. Schwab, M. Selzer, and B. Nestler, “Multiphase-field modelling of crack

propagation in geological materials and porous media with Drucker-Prager plasticity," *Computational Geosciences*, vol. 25, no. 1, pp. 325–343, 2021.

[244] C. Kuhn and R. Müller, "A continuum phase field model for fracture," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 77, no. 18, pp. 3625–3634, 2010.

[245] M. Ambati, T. Gerasimov, and L. De Lorenzis, "A review on phase-field models of brittle fracture and a new fast hybrid formulation," *Computational Mechanics*, vol. 55, no. 2, pp. 383–405, 2015.

[246] L. Schöller, D. Schneider, C. Herrmann, A. Prahs, and B. Nestler, "Phase-field modeling of crack propagation in heterogeneous materials with multiple crack order parameters," *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 395, pp. 114 965(1–24), 2022.

[247] G. A. Parks, "Surface and interfacial free energies of quartz," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 89, no. B6, pp. 3997–4008, 1984.

[248] "The Quartz Page - Crystal Habits," http://www.quartzpage.de/crs_habits.html, Zugriff am 2022-03-15.

[249] C. Beckermann, H.-J. Diepers, I. Steinbach, A. Karma, and X. Tong, "Modeling melt convection in phase-field simulations of solidification," *Journal of Computational Physics*, vol. 154, no. 2, pp. 468–496, 1999.

[250] M. Späth, "Begleitmaterial zur Dissertation Phasenfeldmodellierung von Bruchbildungs-, Kristallisations- und Auflösungsvorgängen in hydrothermalen Umgebungen [Data set]," Apr. 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.5281/zenodo.6424082

[251] L. N. Plummer, D. L. Parkhurst, and T. M. L. Wigley, "Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation," in *Chemical Modeling in Aqueous Systems: ACS Symposium Series 93*, E. A. Jenne, Ed. American Chemical Society, Washington, D.C., 1979, ch. 25, pp. 537–573.

[252] J. Paquette and R. J. Reeder, “New type of compositional zoning in calcite: Insights into crystal-growth mechanisms,” *Geology*, vol. 18, no. 12, pp. 1244–1247, 1990.

[253] A. Gutjahr, H. Dabringhaus, and R. Lacmann, “Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO3 polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 158, no. 3, pp. 310–315, 1996.

[254] A. Bishop, A. Woolley, and W. Hamilton, *Cambridge guide to minerals, rocks and fossils*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.

[255] W. B. White and D. C. Culver, *Encyclopedia of Caves*. Academic Press, London, 2011.

[256] D. J. Barber and H.-R. Wenk, “Deformation twinning in calcite, dolomite, and other rhombohedral carbonates,” *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 5, no. 2, pp. 141–165, 1979.

[257] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, and S. Pandi, “Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 37, no. 9, pp. 892–899, 2006.

[258] W. Sekkal and A. Zaoui, “Nanoscale analysis of the morphology and surface stability of calcium carbonate polymorphs,” *Scientific Reports*, vol. 3, no. 1, pp. 1–10, 2013.

[259] M. Selzer, “Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode,” Dissertation, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, 2014.

[260] J. M. Ajdukiewicz and R. E. Larese, “How clay grain coats inhibit quartz cement and preserve porosity in deeply buried sandstones: Observations and experiments,” *AAPG Bulletin*, vol. 96, no. 11, pp. 2091–2119, 2012.

[261] R. T. Williams, J. R. Farver, C. M. Onasch, and D. F. Winslow, “An experimental investigation of the role of microfracture surfaces in controlling quartz precipitation rate: Applications to fault zone diagenesis,” *Journal of Structural Geology*, vol. 74, pp. 24–30, 2015.

[262] E. Flügel, *Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013.

[263] S. E. Laubach, R. M. Reed, J. E. Olson, R. H. Lander, and L. M. Bonnell, “Coevolution of crack-seal texture and fracture porosity in sedimentary rocks: Cathodoluminescence observations of regional fractures,” *Journal of Structural Geology*, vol. 26, no. 5, pp. 967–982, 2004.

[264] Y.-J. Lee and J. W. Morse, “Calcite precipitation in synthetic veins: implications for the time and fluid volume necessary for vein filling,” *Chemical Geology*, vol. 156, no. 1-4, pp. 151–170, 1999.

[265] T. Kling, J.-O. Schwarz, F. Wendler, F. Enzmann, and P. Blum, “Fracture flow due to hydrothermally induced quartz growth,” *Advances in Water Resources*, vol. 107, pp. 93–107, 2017.

[266] M. Späth, J. L. Urai, and B. Nestler, “Formation of radiator structures in quartz veins - Phase-field modeling of multi-crack sealing,” *Journal of Structural Geology*, vol. 158, pp. 104 576(1–13), 2022.

[267] W. Pabst, E. Gregorova, E. Rambaldi, and M. C. Bignozzi, “Effective elastic constants of plagioclase feldspar aggregates in dependence of the anorthite content: A concise review,” *Ceramics-Silikaty*, vol. 59, pp. 326–330, 2015.

[268] J. D. Hogan, R. J. Rogers, J. G. Spray, and S. Boonsue, “Fracture and fragmentation of quartz and albite during single-diamond sliding-point contact,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 96, pp. 165–178, 2012.

[269] F. Fusseis, C. Schrank, J. Liu, A. Karrech, S. Llana-Funez, X. Xiao, and K. Regenauer-Lieb, “Pore formation during dehydration of a

polycrystalline gypsum sample observed and quantified in a time-series synchrotron X-ray micro-tomography experiment," *Solid Earth*, vol. 3, no. 1, pp. 71–86, 2012.

[270] N. Prajapati, M. Späth, L. Knecht, M. Selzer, and B. Nestler, "Quantitative Phase-Field Modeling of Faceted Crystal Dissolution Processes," *Crystal Growth & Design*, vol. 21, no. 6, pp. 3266–3279, 2021.

[271] P. Heyliger, H. Ledbetter, and S. Kim, "Elastic constants of natural quartz," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 114, no. 2, pp. 644–650, 2003.

[272] M. Iwasa and R. C. Bradt, "Cleavage of natural and synthetic single crystal quartz," *Materials Research Bulletin*, vol. 22, no. 9, pp. 1241–1248, 1987.

[273] P. L. Guzzo, A. A. Raslan, and J. D. B. De Mello, "Ultrasonic abrasion of quartz crystals," *Wear*, vol. 255, no. 1-6, pp. 67–77, 2003.

Eigene Veröffentlichungen

Artikel in Fachzeitschriften

N. Prajapati, C. Herrmann, **M. Späth**, D. Schneider, M. Selzer, and B. Nestler, “Brittle anisotropic fracture propagation in quartz sandstone: insights from phase-field simulations,” *Computational Geosciences*, vol. 24, no. 3, pp. 1361–1376, 2020.

M. Späth, C. Herrmann, N. Prajapati, D. Schneider, F. Schwab, M. Selzer, and B. Nestler, “Multiphase-field modelling of crack propagation in geological materials and porous media with Drucker-Prager plasticity,” *Computational Geosciences*, vol. 25, no. 1, pp. 325–343, 2021.

L. Spruženiece, **M. Späth**, J. L. Urai, E. Ukar, M. Selzer, B. Nestler, and A. Schwedt, “Formation of wide-blocky calcite veins by extreme growth competition,” *Journal of the Geological Society*, vol. 178, no. 2, pp. 1–17, 2020.

L. Spruženiece, **M. Späth**, J. L. Urai, E. Ukar, M. Selzer, and B. Nestler, “Wide-blocky veins explained by dependency of crystal growth rate on fracture surface type: Insights from phase-field modeling,” *Geology*, vol. 49, no. 6, pp. 641–646, 2021.

N. Prajapati, **M. Späth**, L. Knecht, M. Selzer, and B. Nestler, “Quantitative phase-field modeling of faceted crystal dissolution processes,” *Crystal Growth & Design*, vol. 21, no. 6, pp. 3266–3279, 2021.

M. Späth, L. Spruženiece, J. L. Urai, M. Selzer, M. Arndt, and B. Nestler, “Kinematics of crystal growth in single-seal syntaxial veins in limestone-a phase-field study,” *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 126, no. 10, p. e2021JB022106(1–23), 2021.

M. Späth, J. L. Urai, and B. Nestler, “Formation of radiator structures in quartz veins - phase-field modeling of multi-crack sealing,” *Journal of Structural Geology*, vol. 158, p. 104576(1–13), 2022.

M. Späth, J. L. Urai, and B. Nestler, “Incomplete crack sealing causes localization of fracturing in hydrothermal quartz veins,” *Geophysical Research Letters*, vol. 49, no. 15, pp. e2022GL098643(1–10), 2022.

Konferenzbeiträge

C. Herrmann, **M. Späth**, D. Schneider, F. Schwab, E. Schoof, M. Selzer, B. Nestler, “Multiphase-Field Model for the Simulation of Brittle and Ductile Crack Propagation in Microstructures”, 6th GAMM Workshop on Phase-Field Modeling, Karlsruhe, 07.-08.02.2019

M. Späth, N. Prajapati, C. Herrmann, D. Schneider, M. Selzer, B. Nestler, “Multiphase-field Simulation Study of Brittle Anisotropic Crack Propagation in Sandstones”, 8th GACM Colloquium on Computational Mechanics, Kassel, 28.-30.08.2019
Extended Abstract: `https://doi.org/10.17170/kobra-202007161457`

M. Späth, M. Selzer, B. Nestler, “Phase-field Investigation of Epitaxial Vein Growth with Lateral Flow”, AGU Fall Meeting 2019, San Fransisco, 09.-13.12.2019

L. Spruženiece, **M. Späth**, J. L. Urai, E. Ukar, M. Selzer, A. Schwedt, M. Arndt, B. Nestler, “Vein growth in limestone: microstructures and models”, TSK-Online-Seminarreihe, 16.06.2021

M. Späth, L. Spruženiece, M. Selzer, B. Nestler, J. Urai, “Self-sealing mechanisms of fractured rock”, Biot-Bazant Conference, Northwestern University (online Teilnahme), 01.-03.06.2021
Video Proceeding: `https://doi.org/10.6084/m9.figshare.14773377.v1`

Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

ISSN 2192-9963

Band 1 Prachai Norajitra
Divertor Development for a Future Fusion Power Plant.
ISBN 978-3-86644-738-7

Band 2 Jürgen Prokop
Entwicklung von Spritzgießsonderverfahren zur Herstellung von Mikrobauteilen durch galvanische Replikation.
ISBN 978-3-86644-755-4

Band 3 Theo Fett
New contributions to R-curves and bridging stresses – Applications of weight functions.
ISBN 978-3-86644-836-0

Band 4 Jérôme Acker
Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikrostruktur von bleifreier Piezokeramik $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$.
ISBN 978-3-86644-867-4

Band 5 Holger Schwaab
Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit.
ISBN 978-3-86644-869-8

Band 6 Christian Dethloff
Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth in Neutron Irradiated RAFM Steels.
ISBN 978-3-86644-901-5

Band 7 Jens Reiser
Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie.
ISBN 978-3-86644-902-2

Band 8 Andreas Sedlmayr
Experimental Investigations of Deformation Pathways in Nanowires.
ISBN 978-3-86644-905-3

Band 9 Matthias Friedrich Funk
Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue.
ISBN 978-3-86644-918-3

Band 10 Maximilian Schwenk
Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4.
ISBN 978-3-86644-929-9

Band 11 Matthias Merzkirch
Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstranggepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082.
ISBN 978-3-86644-933-6

Band 12 Thilo Hammers
Wärmebehandlung und Recken von verbundstranggepressten Luftfahrtprofilen.
ISBN 978-3-86644-947-3

Band 13 Jochen Lohmiller
Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction.
ISBN 978-3-86644-962-6

Band 14 Simone Schreijäg
Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales.
ISBN 978-3-86644-967-1

Band 15 Zhiming Chen
Modelling the plastic deformation of iron.
ISBN 978-3-86644-968-8

Band 16 Abdullah Fatih Çetinel
Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niederdruckspritzgegossenen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumdioxid.
ISBN 978-3-86644-976-3

Band 17 Thomas Weber
Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/ EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten.
ISBN 978-3-86644-993-0

Band 18 Melanie Senn
Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung.
ISBN 978-3-7315-0004-9

Band 19 Christian Mennerich
Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth.
ISBN 978-3-7315-0009-4

Band 20 Spyridon Korres
On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces.
ISBN 978-3-7315-0017-9

Band 21 Abhik Narayan Choudhury
Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys.
ISBN 978-3-7315-0020-9

Band 22 Oliver Ulrich
Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs).
ISBN 978-3-7315-0024-7

Band 23 Sofie Burger
High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method.
ISBN 978-3-7315-0025-4

Band 24 Michael Teutsch
Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen.
ISBN 978-3-7315-0026-1

Band 25 Wolfgang Rheinheimer
Zur Grenzflächenanisotropie von $SrTiO_3$.
ISBN 978-3-7315-0027-8

Band 26 Ying Chen
Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings.
ISBN 978-3-7315-0049-0

Band 27 Sascha Haller
Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode.
ISBN 978-3-7315-0050-6

Band 28 Nicht erschienen

Band 29 Gunnar Picht
Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ Materialien.
ISBN 978-3-7315-0106-0

Band 30 Esther Held
Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode.
ISBN 978-3-7315-0127-5

Band 31 Pei He
On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels.
ISBN 978-3-7315-0141-1

Band 32 Jan Hoffmann
Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse.
ISBN 978-3-7315-0157-2

Band 33 Wiebke Sittel
Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen.
ISBN 978-3-7315-0182-4

Band 34 Osama Khalil
Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni).
ISBN 978-3-7315-0208-1

Band 35 Nicht erschienen

Band 36 Christoph Hage
Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens.
ISBN 978-3-7315-0217-3

Band 37 Bartłomiej Albiński
Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien.
ISBN 978-3-7315-0221-0

Die Bände sind unter www.ksp.kit.edu als PDF frei verfügbar oder als Druckausgabe bestellbar.

Band 38 Tim Feser
Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes.
ISBN 978-3-7315-0224-1

Band 39 Jörg Ettrich
Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids.
ISBN 978-3-7315-0241-8

Band 40 Melanie Syha
Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments.
ISBN 978-3-7315-0242-5

Band 41 Thomas Haas
Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat.
ISBN 978-3-7315-0250-0

Band 42 Aron Kneer
Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien.
ISBN 978-3-7315-0252-4

Band 43 Manuel Feuchter
Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems.
ISBN 978-3-7315-0261-6

Band 44 Alexander Vondrous
Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method.
ISBN 978-3-7315-0280-7

Band 45 Tobias Kennerknecht
Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia.
ISBN 978-3-7315-0293-7

Band 46 Christopher Scherr
Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur.
ISBN 978-3-7315-0296-8

Die Bände sind unter www.ksp.kit.edu als PDF frei verfügbar oder als Druckausgabe bestellbar.

Band 47 Konstantin Frölich
Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen.
ISBN 978-3-7315-0334-7

Band 48 Benedikt Haspel
Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden.
ISBN 978-3-7315-0337-8

Band 49 Marco Berghoff
Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-0416-0

Band 50 Michael Selzer
Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-0431-3

Band 51 Michael Mahler
Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells.
ISBN 978-3-7315-0441-2

Band 52 Christoph Bohnert
Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene.
ISBN 978-3-7315-0444-3

Band 53 Stefan Guth
Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen.
ISBN 978-3-7315-0445-0

Band 54 Markus Klinsmann
The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries.
ISBN 978-3-7315-0455-9

Band 55 Thomas Straub
Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime.
ISBN 978-3-7315-0471-9

Band 56 Maren Lepple
Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen.
ISBN 978-3-7315-0482-5

Band 57 Stefan Andreas Slaby
Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material.
ISBN 978-3-7315-0484-9

Band 58 Kumar Ankit
Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins.
ISBN 978-3-7315-0491-7

Band 59 Kuo Zhang
Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91.
ISBN 978-3-7315-0503-7

Band 60 Nicht erschienen

Band 61 Fabian Lemke
Untersuchung des Sinterverhaltens von $SrTiO_3$ unter Berücksichtigung der Defektchemie.
ISBN 978-3-7315-0510-5

Band 62 Johannes Kümmel
Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenzerspanung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes.
ISBN 978-3-7315-0518-1

Band 63 László Hagymási
Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckcarbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen.
ISBN 978-3-7315-0568-6

Band 64 Reza Eslami
A novel micro-mechanical model for prediction of multiaxial high cycle fatigue at small scales.
ISBN 978-3-7315-0583-9

Band 65 Sebastian Schulz
Phase-field simulations of multi-component solidification and coarsening based on thermodynamic datasets.
ISBN 978-3-7315-0618-8

Band 66 Markus Stricker
Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungsdynamik in Kontinuumsbeschreibungen.
ISBN 978-3-7315-0658-4

Band 67 Luis Straßberger
Untersuchung und Modellierung des viskoplastischen Verformungsverhaltens oxidpartikelverstärkter Stähle.
ISBN 978-3-7315-0674-4

Band 68 Mark Wobrock
Microplasticity of idealized single crystalline Ag cantilevers characterized with methods of high resolution.
ISBN 978-3-7315-0682-9

Band 69 Amritesh Kumar
Micromechanical study on the deformation behaviour of directionally solidified NiAl-Cr eutectic composites.
ISBN 978-3-7315-0694-2

Band 70 Johannes Hötzer
Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung.
ISBN 978-3-7315-0693-5

Band 71 Thomas Hupfer
Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörperelektrolyt und dessen Eigenschaften.
ISBN 978-3-7315-0702-4

Band 72 Florentin Pottmeyer
Schädigungsverhalten von in CFK-Laminaten eingebetteten Inserts unter bauteilnahen Beanspruchungen.
ISBN 978-3-7315-0719-2

Band 73 Andres Höweling
Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$-Hochvoltspinellen.
ISBN 978-3-7315-0728-4

Band 74 Tabea Gisela Schwark
Deformation and Fracture Properties of the Soft Magnetic Composite Somaloy 700 3P on Different Length Scales.
ISBN 978-3-7315-0759-8

Band 75 Klaudia Lichtenberg
Metallmatrixverbunde mit Verstärkungselementen aus metallischem Glas $Ni_{60}Nb_{20}Ta_{20}$ – Herstellung und Charakterisierung.
ISBN 978-3-7315-0782-6

Band 76 Claudio Findeisen
Charakterisierung und Modellierung von instabilen Metamaterialien.
ISBN 978-3-7315-0869-4

Band 77 Nilesha Mishra
Influence of strain on the functionality of ink-jet printed thin films and devices on flexible substrates.
ISBN 978-3-7315-0853-3

Band 78 Simon Werner Bonk
Plastische Verformungsmechanismen in hochgradig kaltgewalzten, ultrafeinkörnigen Wolframblechen.
ISBN 978-3-7315-0878-6

Band 79 Tim Gräning
Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von austenitischen ODS Stählen.
ISBN 978-3-7315-0732-1

Band 80 Peter Rupp
Herstellung, Prüfung und Modellierung neuartiger hybrider Aluminiumschaum-CFK-Sandwichverbunde.
ISBN 978-3-7315-0880-9

Band 81 Benjamin Sebastian Ehreiser
Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden.
ISBN 978-3-7315-0954-7

Band 82 Hans Giel
Weiterentwicklung experimenteller Methoden zur Ermittlung thermodynamischer Werkstoffdaten von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-0981-3

Band 83 Anna Trauth
Characterisation and Modelling of Continuous-Discontinuous Sheet Moulding Compound Composites for Structural Applications.
ISBN 978-3-7315-0950-9

Band 84 Jonas Johannes Hüther
The Impact of Recycling on the Fibre and the Composite Properties of Carbon Fibre Reinforced Plastics.
ISBN 978-3-7315-0983-7

Band 85 Nicolas A. Mayer
Thermodynamik von Kobaltoxid Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und ihr elektrochemisches Verhalten.
ISBN 978-3-7315-0996-7

Band 86 Ulrich Führer
Untersuchung und Modellierung des Haltezeiteinflusses auf die zyklische Entfestigung ferritisch-martensitischer Stähle.
ISBN 978-3-7315-0837-3

Band 87 Ebru Cihan
Structure evolution in tribological interfaces studied by multilayer model alloys.
ISBN 978-3-7315-0999-8

Band 88 Markus Sudmanns
Entwicklung einer Kontinuumsbeschreibung für die Versetzungsmobilität in Versetzungsnetzwerken.
ISBN 978-3-7315-1001-7

Band 89 Tao Zhang
Phase-field Modeling of Phase Changes and Mechanical Stresses in Electrode Particles of Secondary Batteries.
ISBN 978-3-7315-1002-4

Band 90 Markus Ganser
On the Electro-Chemo-Mechanical Coupling in Solid State Batteries and its Impact on Morphological Interface Stability.
ISBN 978-3-7315-1047-5

Band 91 Michael Kellner
Modellierung mehrkomponentiger Materialsysteme für die Phasenfeldmethode und Analyse der simulierten Mikrostrukturen.
ISBN 978-3-7315-1044-4

Band 92 Felix Schröckert
Herstellung dünner Folien aus Lithium-Lanthan-Titanat zur Anwendung als Festkörperelektrolyt.
ISBN 978-3-7315-1008-6

Band 93 Ephraim Schoof
Chemomechanische Modellierung der Wärmebehandlung von Stählen mit der Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-1050-5

Band 94 Alexander Valentin Brabänder
Registrierende Härtemessung an neutronenbestrahlten Materialien bei hohen Temperaturen.
ISBN 978-3-7315-1097-0

Band 95 Denny Schmidt
Einfluss der Kompaktierung auf die Elektrodenmikrostruktur und elektrochemische Performance bei Lithium-Ionen-Zellen.
ISBN 978-3-7315-1098-7

Band 96 Svenja Dittrich
Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung von Glaslotfügungen für die Festoxidbrennstoffzelle.
ISBN 978-3-7315-1085-7

Band 97 Michael Dippon
Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen von Lithium-Ionen Batterien.
ISBN 978-3-7315-1123-6

Band 98 Patricia Haremski
Diffusionseigenschaften von Nickel in einer Festoxid-Brennstoffzelle.
ISBN 978-3-7315-1124-3

Band 99 Florian Wankmüller
Mehrskalige Charakterisierung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC).
ISBN 978-3-7315-1142-7

Band 100 Niklas Russner
Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen.
ISBN 978-3-7315-1144-1

Band 101 Theo Fett, Karl G. Schell, Ethel C. Bucharsky, Gabriele Rizzi, Pascal Hettich, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann
Consequences of hydroxyl generation by the silica/water reaction - Part I: Diffusion and Swelling.
ISBN 978-3-7315-1148-9

Band 102 Theo Fett, Karl G. Schell, Ethel C. Bucharsky, Gabriele Rizzi, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann
Consequences of hydroxyl generation by the silica/water reaction - Part II: Global and local Swelling Part III: Damage and Young's Modulus.
ISBN 978-3-7315-1159-5

Band 103 Johannes Dornheim
Modellfreies Lernen optimaler zeitdiskreter Regelungsstrategien für Fertigungsprozesse mit endlichem Zeithorizont.
ISBN 978-3-7315-1158-8

Band 104 Markus Muth
Grundlagenuntersuchungen an intrinsisch gefertigten lasttragenden FVK/Metall-Hybridträgern.
ISBN 978-3-7315-1161-8

Band 105 Oleg Birkholz
Modeling transport properties and electrochemical performance of hierarchically structured lithium-ion battery cathodes using resistor networks and mathematical half-cell models.
ISBN 978-3-7315-1172-4

Band 106 Verena Irene Becker
Modellierung der Mechanik und der effektiven Transportei genschaften von partikulären Kathoden sowie deren Einfluss auf die elektrochemische Performance von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-1174-8

Band 107 Nikolai Zimber
Nanoskalige Analytik der Mikrostruktur von hochdosig bestrahltem Beryllium.
ISBN 978-3-7315-1178-6

Band 108 Francesco Mazzocchi
Development of NbN based Kinetic Inductance Detectors on sapphire and diamond substrates for fusion plasma polarimetric diagnostics.
ISBN 978-3-7315-1181-6

Band 109 Adrian Schmidt
Multiskalige Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-1227-1

Band 110 Maximilian Röhe
Dynamic Model-based Analysis of Oxygen Reduction Reaction in Gas Diffusion Electrodes.
ISBN 978-3-7315-1234-9

Band 111 Michael Späth
Phasenfeldmodellierung von Bruchbildungs-, Kristallisations- und Auflösungsvorgängen in hydrothermalen Umgebungen.
ISBN 978-3-7315-1242-4

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der numerischen Untersuchung von Bruchbildungs-, Kristallisations- und Kristallauflösungsprozessen in unterirdischen hydrothermalen Umgebungen auf Mikroebene. Die Phasenfeldmethode hat sich als vielseitiges und leistungsfähiges Werkzeug für die Beschreibung von Mikrostrukturentwicklungen etabliert und wird in dieser Arbeit verwendet. Für die Abbildung der einzelnen Prozesse werden Multiphasenfeld-Modelle vorgestellt, deren Anwendung ein tieferes und besseres Verständnis von der Entwicklung komplexer Mikrostrukturen in unterirdischen Umgebungen ermöglicht. Es wird die Bildung von Mineraladern in Kalksteinen und in quarzreichen Mikrostrukturen modelliert, wobei verschiedene Einflussfaktoren auf die sich bildende Kristallstruktur untersucht werden und der Übergang von lokalisierter zu delokalisierter Bruchbildung gezeigt wird. Des Weiteren werden Auflösungsprozesse von verschiedenen Kristalltypen mit der Phasenfeldmethode modelliert.

ISBN 978-3-7315-1242-4

9 783731 512424

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-1242-4

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier